

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10152544 A

(43) Date of publication of application: 09 . 06 . 98

(51) Int. Cl

C08G 59/10
B41M 5/00
B42D 15/00
C08G 73/02
C09D 5/00
C09D163/00
C09D179/02
D21H 19/24

(21) Application number: 08312447

(22) Date of filing: 22 . 11 . 96

(71) Applicant: NIPPON P M C KK

(72) Inventor: IWAI KIYOSHI
IWATA SATORU

(54) **CATIONIC RESIN FOR COATING, INK-JET RECORDING PAPER AND PRODUCTION OF INK-JET RECORDING PAPER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject resin for an ink-jet recording paper slight in bleeding of printed letter recorded by an aqueous ink, high in printing concentration and excellent in water resistance, by reacting ammonia with an amine and an epihalohydrin.

SOLUTION: (A) Ammonia is reacted with (B) one or more

amines selected from the group consisting of amines, preferably a primary amine, a secondary amine, a tertiary amine, a polyalkylenepolyamine and an alkanolamine and (C) an epihalohydrin. Preferably, the molar ratio of the components A and B fed is (20-80):(80-20), the number of mols fed of the component C based on the total N atoms of the components A and B is 0.5-30 equivalent and the viscosity of an aqueous solution having 10% solid content measured by a Brookfield viscometer (60rpm/25°C measured temperature) is 1-30 centipoise.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-152544

(43)Date of publication of application : 09.06.1998

(51)Int.Cl.

C08G 59/10
B41M 5/00
B42D 15/00
C08G 73/02
C09D 5/00
C09D163/00
C09D179/02
D21H 19/24

(21)Application number : 08-312447

(71)Applicant : NIPPON P M C KK

(22)Date of filing : 22.11.1996

(72)Inventor : IWAI KIYOSHI
IWATA SATORU

(54) CATIONIC RESIN FOR COATING, INK-JET RECORDING PAPER AND PRODUCTION OF INK-JET RECORDING PAPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject resin for an ink-jet recording paper slight in bleeding of printed letter recorded by an aqueous ink, high in printing concentration and excellent in water resistance, by reacting ammonia with an amine and an epihalohydrin.

SOLUTION: (A) Ammonia is reacted with (B) one or more amines selected from the group consisting of amines, preferably a primary amine, a secondary amine, a tertiary amine, a polyalkylenepolyamine and an alkanolamine and (C) an epihalohydrin. Preferably, the molar ratio of the components A and B fed is (20-80):(80-20), the number of mols fed of the component C based on the total N atoms of the components A and B is 0.5-30 equivalent and the viscosity of an aqueous solution having 10% solid content measured by a Brookfield viscometer (60rpm/25°C measured temperature) is 1-30 centipoise.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-152544

(43)公開日 平成10年(1998)6月9日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 G 59/10
B 4 1 M 5/00
B 4 2 D 15/00
C 0 8 G 73/02
C 0 9 D 5/00

識別記号

3 0 1

F I
C 0 8 G 59/10
B 4 1 M 5/00 B
B 4 2 D 15/00 3 0 1 Z
C 0 8 G 73/02
C 0 9 D 5/00 A

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-312447

(71)出願人 000109635

日本ビー・エム・シー株式会社

東京都千代田区外神田6丁目2番8号

(22)出願日 平成8年(1996)11月22日

(72)発明者 岩井 潤

千葉県市原市八幡海岸通17番地2 日本ビ
ー・エム・シー株式会社内

(72)発明者 岩田 信

千葉県市原市八幡海岸通17番地2 日本ビ
ー・エム・シー株式会社内

(74)代理人 弁理士 福村 直樹

(54)【発明の名称】塗工用カチオン性樹脂、インクジェット記録用紙及びインクジェット記録用紙の製造方法

(57)【要約】

【課題】印字されたドットのにじみ出しが少なく、印
字濃度が高く、耐水性に優れたインクジェット記録用紙
を提供する。

【解決手段】アンモニア(a)と、アミン類(b)と、
エビハロヒドリン類(c)とを反応させてなる塗工用カ
チオン性樹脂及びこれを塗工してなるインクジェット記
録用紙である。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニア(a)と、アミン類(b)と、エビハロヒドリン類(c)とを反応させてなることを特徴とする塗工用カチオン性樹脂。

【請求項2】 前記請求項1に記載のアミン類(b)が、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンよりなる群から選択された1種以上のアミンである請求項1に記載の塗工用カチオン性樹脂。

【請求項3】 アンモニア(a)とアミン類(b)の仕込み割合(a:b)が、モル比で20~80:80~20であり、アンモニア(a)とアミン類(b)との合計窒素原子に対して、エビハロヒドリン類(c)の仕込みモル数が0.5~3当量である前記請求項1に記載の塗工用カチオン性樹脂。

【請求項4】 固形分10%の水溶液についてB型粘度計(60 rpm/測定温度25°C)で測定した粘度が1~30センチポイズである請求項1~3のいずれかに記載の塗工用カチオン性樹脂。

【請求項5】 請求項1~4の何れか1項に記載の塗工用カチオン性樹脂が原紙に塗布されてなることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項6】 請求項1~4の何れか1項に記載の塗工用カチオン性樹脂の塗布量は、前記塗工液中に含まれる固形分の量に換算して0.01~5 g/m²である請求項5に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項7】 請求項1~4のいずれかに記載の塗工用カチオン性樹脂を含有する塗工液を原紙に塗布することにより前記請求項5または6に記載のインクジェット記録用紙を製造することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塗工用カチオン性樹脂に関する。更に詳しくは、アンモニアと、アミン類と、エビハロヒドリン類とを反応させてなる塗工用カチオン性樹脂、特に、原紙に塗布することによって、水性インクで印字されたドットのにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、耐久性に優れたインクジェット記録用紙を製造し得る塗工用カチオン性樹脂に関する。

【0002】 本発明は、又、インクジェット記録用紙に関し、中でも、前記塗工用カチオン性樹脂を原紙に塗布してなるインクジェット記録用紙に関し、特に、このようなインクジェット記録用紙において、水性インクで印字されたドットのにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、耐久性に優れたインクジェット記録用紙に関する。

【0003】 加えて、本発明は、インクジェット記録用紙の製造方法に關し、中でも、前記塗工液を原紙に塗布する工程を包含するインクジェット記録用紙の製造方法

に関する。

【0004】

【従来の技術】 インクジェット記録方法は、種々の作動原理によりインクの微少液滴を飛ばして紙などの記録用紙に付着させ、画像・文字などの記録を行うものであり、騒音の発生が少なく、高速印字、多色印字が容易であり、記録パターンの融通性が大きく、現像定着のプロセスがないので、各種図形及びカラー画像等の記録装置として種々の用途に向けて急速に普及している。

【0005】 一般にインクジェット記録方式においては普通紙の使用が可能であるが、良好な記録を得るために記録用紙自体が次の条件を備えていることが必要である。即ち、第一にインクの吸収がよく、記録媒体表面に付着したインク滴が速やかに紙層内部に浸透し、手に触れても汚れず、見かけ上乾いた状態になること、第二にインク液滴が記録媒体上で拡散し、インクドットの径が必要以上に大きくならないことである。

【0006】 ところで、インクジェット記録用インクとしては、通常、水性インクが使用されているので、記録画像が耐水性に欠けるという大きな問題を抱えている。例えば、インクジェット記録を施した記録物を野外に提示した場合、雨水により、前記記録物に滲みが生じて記録画像が色あせたり、前記記録画像そのものが消失したりすることがある。また、高湿環境下で長時間保存するだけで記録物が滲み、前記記録物上に形成された記録画像が色あせてしまうこともある。こうした傾向は、特にカラーインクジェット記録物に多く見られる。

【0007】 インクジェット記録物を耐水化するための方法としては、特開昭55-150396号公報で、記録シートに水性インクを用いて記録した後、該水性インク中の染料とレーキを形成する耐水化剤を付与するインクジェット記録の耐水化方法が、特開昭56-84992号公報で、ポリカチオン高分子電解質を少なくともその表面に含有する記録媒体に、水性インクを用いて記録する方法が、特開昭56-99693号公報で、陽イオン性界面活性剤を少なくともその表面に含有する記録媒体に、水性インクを用いて記録する方法が、それぞれ提案されている。また、特開平6-92012号公報、特開平6-234268号公報では、ジメチルアミンやジエチルアミン等の2級アミンとエビハロヒドリンとを反応させて得られるカチオン性樹脂を記録紙表面に含有するインクジェット記録用紙が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記のようなインクジェット記録物を耐水化する方法では、まだ耐水性の効果が小さく、インクジェット記録用紙として使用した場合に良好な印字品質が得られなかった。

【0009】 本発明は、従来のインクジェット記録用紙の欠点を克服し、水性インクで記録された印字のにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、耐水性に優れたイ

ンクジェット記録用紙を提供する塗工用カチオン性樹脂、前記塗工用カチオン性樹脂を原紙の表面に塗布してなり、インクジェット方式で印字を行う場合に印字のにじみ出しが少なく、高い印字濃度で、耐水性に優れた印字を記録することのできるインクジェット記録用紙、及び前記インクジェット記録用紙の製造方法を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決することを目的とする手段は、(1) アンモニア(a)と、アミン類(b)と、エビハロヒドリン類(c)とを反応させてなることを特徴とする塗工用カチオン性樹脂であり、(2) 前記(1)に記載のアミン類(b)が、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンよりなる群から選択された1種以上のアミンである前記(1)に記載の塗工用カチオン性樹脂であり、(3) アンモニア(a)とアミン類(b)の仕込み割合(a:b)が、モル比で20~80:80~20であり、アンモニア(a)とアミン類(b)との合計窒素原子に対して、エビハロヒドリン類(c)の仕込みモル数が0.5~3当量である前記前記(1)に記載の塗工用カチオン性樹脂であり、(4) 固形分10%の水溶液についてB型粘度計(60 rpm/測定温度25°C)で測定した粘度が1~30センチボイズである前記(1)~(3)のいずれかに記載の塗工用カチオン性樹脂であり、(5) 前記(1)~(4)の何れかに記載の塗工用カチオン性樹脂が原紙に塗布されてなることを特徴とするインクジェット記録用紙であり、(6) 前記(1)~(4)の何れか1項に記載の塗工用カチオン性樹脂の塗布量は、前記塗工液中に含まれる固形分の量に換算して0.01~5 g/m²である前記5に記載のインクジェット記録用紙、及び(7) 前記(1)~(4)のいずれかに記載の塗工用カチオン性樹脂を含有する塗工液を原紙に塗布することにより前記(5)または(6)に記載のインクジェット記録用紙を製造することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の塗工用カチオン性樹脂は、上述のように、アンモニア(a)と、アミン類(b)と、エビハロヒドリン類(c)とを反応させてなることを特徴とする塗工用カチオン性樹脂である。

【0012】本発明者らの検討によっても未だこの塗工用カチオン性樹脂の分子構造等について明確になっていないのであるが、第一級アミノ基、第二級アミノ基、第三級アミノ基、第四級アンモニウム基、アミノクロロヒドリン基、アミノアルコール基、ジアミノアルコール基等を有する多官能性多分岐樹脂である。

【0013】本発明者らの検討では、この塗工用カチオン性樹脂は水溶性であり、この塗工用カチオン性樹脂を

水に溶解した場合、そのpHは4~9であり、この塗工用カチオン性樹脂をその固形分が10%になるように水に溶解して得られた水溶液の粘度をB型粘度計(60 rpm/測定温度25°C)で測定した場合に、この塗工用カチオン性樹脂は、その水溶液の粘度が1~30センチボイズである。

【0014】本発明の塗工用カチオン性樹脂において、アンモニア(a)としては、アンモニア及びアンモニア水の何れも用いることができる。アンモニアとしては、気体状のアンモニアの他、液体アンモニアも用いることができる。又、アンモニア水を用いる場合は、アンモニア水中的アンモニア濃度には特に制限はない。

【0015】本発明の塗工用カチオン性樹脂において、アミン類(b)として用いることのできるアミンは、分子中に少なくとも1個のエビハロヒドリンと反応可能なアミノ基を有するアミンであれば特に制限はないが、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンからなる群から選択された1種以上のアミンが好ましい。

【0016】前記アミン類(b)は、少なくとも1種類の第二級アミン(b₁)を含有してもよく、又、前記第二級アミン(b₁)と、第二級アミン(b₁)以外のアミン類、例えば、第一級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンからなる群から選択された1種以上のアミン(以下「第一級アミン等」という)(b₂)とを含有してもよい。

【0017】前記第二級アミン(b₁)としては、例えば脂肪族第二級アミン、芳香族第二級アミン、脂環式第二級アミン、及び環式第二級アミンが挙げられ、中でも脂肪族第二級アミンを好ましい例として挙げができる。これらの第二級アミンは、1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0018】脂肪族第二級アミンとしては、例えば炭素数1~20のアルキル基又は炭素数7~20のフェニルアルキル基を有するジアルキルアミンが挙げられ、具体的には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルオクチルアミン、メチルラウリルアミン、及びジベンジルアミン等が挙げられる。

40 これらジアルキルアミンの内では、ジメチルアミン及びジエチルアミンが特に好ましい。

【0019】芳香族第二級アミンとしては、例えば炭素数1~20のアルキル基又は炭素数7~20のフェニルアルキル基が窒素原子に結合してなる、N-アルキルアニリン、N-アルキルトルイジン、若しくはN-アルキルナフチルアミン等が挙げられ、具体的には、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N-ブチルアニリン、N-ペンチルアニリン、N-ヘキシルアニリン、N-オクチルアニリン、N-デシルアニリン、N-ラウリルアニリン、N-ベンジルアニリ

ン、N-メチルトルイジン、N-エチルトルイジン、N-アロビルトルイジン、N-ブチルトルイジン、N-ベンチルトルイジン、N-ヘキシルトルイジン、N-オクチルトルイジン、N-デシルトルイジン、N-ラウリルトルイジン、N-ベンジルトルイジン、N-メチルナフチルアミン、N-エチルナフチルアミン、N-プロピルナフチルアミン、N-ブチルナフチルアミン、N-ベンチルナフチルアミン、N-ヘキシルナフチルアミン、N-オクチルナフチルアミン、N-デシルナフチルアミン、N-ラウリルナフチルアミン、及びN-ベンジルナフチルアミン等が挙げられる。これらのN-アルキルアニリンの内、とくにN-メチルアニリン及びN-エチルアニリンが好ましい。

【0020】芳香族第二級アミンとして、他には、芳香環が窒素原子に2個結合してなるアミンを挙げることができ、具体的には、ジフェニルアミン、N-フェニル-o-トルイジン、N-フェニル-m-トルイジン、N-フェニル-p-トルイジン、N-トルイル-o-トルイジン、N-トルイル-m-トルイジン、N-トルイル-p-トルイジン、N-フェニルアミノビリジン、N-トルイルアミノビリジン、N-フェニルナフチルアミン、及びN-トルイルナフチルアミン等を挙げができる。これらのアミンの内では、ジフェニルアミンが特に好ましい。

【0021】脂環式第二級アミンとしては、炭素環が1個又は2個窒素原子に結合してなるアミンを挙げることができ、具体的には、N-メチルシクロヘキシルアミン、N-エチルシクロヘキシルアミン、N-プロピルシクロヘキシルアミン、N-ブチルシクロヘキシルアミン、N-ヘキシルシクロヘキシルアミン、N-オクチルシクロヘキシルアミン、N-デシルシクロヘキシルアミン、及びN-ラウリルシクロヘキシルアミン等のN-アルキルシクロヘキシルアミン、N-メチルシクロオクチルアミン、N-エチルシクロオクチルアミン、N-ブロピルシクロオクチルアミン、N-ブチルシクロオクチルアミン、N-ヘキシルシクロオクチルアミン、N-オクチルシクロオクチルアミン、N-デシルシクロオクチルアミン、及びN-ラウリルシクロオクチルアミン等のN-アルキルシクロオクチルアミン、並びにジシクロヘキシルアミン及びジシクロオクチルアミン等のジシクロアルキルアミンを挙げができる。これらの脂環式第二級アミンの内では、ジシクロヘキシルアミンが特に好ましい。

【0022】環式第二級アミンとしては、ビペラジン、ビペリジン、メチルビペリジン等が挙げられる。

【0023】前記第一級アミン等(b₂)については以下の通りである。

【0024】第一級アミン等(b₂)として使用し得る第一級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポアミン、及びアルカノールアミンについては以下の通りである。

る。第一級アミン類としては、例えば、脂肪族第一級アミン、芳香族第一級アミン、及び脂環式第一級アミンを挙げることができ、これらの第一級アミンは、1種のみ用いてよく、2種以上を併用してもよい。

【0025】脂肪族第一級アミンとしては、例えば炭素数1~20のアルキル基又は炭素数7~20のフェニルアルキル基が窒素原子に結合してなる第一級アミンを挙げることができ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、アリルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ベンチルアミン、2-ベンタノアミン、ヘキシルアミン、2-アミノヘキサン、3-アミノヘキサン、モノオクチルアミン、及びベンジルアミンを挙げができる。これらの脂肪族第一級アミンの内では、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、及びtert-ブチルアミンが特に好ましい。

【0026】芳香族第一級アミンとしては、ベンゼン環、縮合ベンゼン環、又は複合芳香環が窒素原子に結合してなる第1級アミンを挙げることができ、具体的には、アニリン、トルイジン、ピフェニルアミン、ナフチルアミン、アミノビリジン、アミノピコリン等が挙げられる。

【0027】脂環式第一級アミン類としては、窒素原子に炭素環が結合してなる第1級アミンであり、具体的にはシクロヘキシルアミン、シクロオクチルアミン等が挙げられる。

【0028】第三級アミン類としては、脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、脂環式第三級アミンを挙げることができ、これらの第三級アミンは、1種のみ用いてよく、2種以上を併用してもよい。

【0029】脂肪族第三級アミンとしては、例えば炭素数1~20のアルキル基又は炭素数7~20のフェニルアルキル基が窒素原子に3個結合してなるアミンを挙げることができ、具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-tert-ブチルアミン、トリベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、及びトリベンジルアミンを挙げができる。これらの脂肪族第三級アミンの内では、トリメチルアミン及びトリエチルアミンが特に好ましい。

【0030】芳香族第三級アミンとしては、ベンゼン環、縮合ベンゼン環、又は複合芳香環が窒素原子に少なくとも1個結合してなる第三級アミンを挙げることができ、具体的には、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジメチルトルイジン、ジエチルトルイジン、N-メチルジフェニルアミン、N-エチルジフェニルアミン、N-メチルジトリルアミン、N-エチルジトリルアミ

ン、トリフェニルアミン等が挙げられる。

【0031】脂環式第三級アミン類としては、窒素原子に炭素環が少なくとも1個結合してなる第三級アミンを挙げるところができる、具体的にはジメチルアミノシクロヘキサン、ジシクロヘキシルアミノメタン、ジメチルアミノシクロオクタン、ジシクロオクチルアミノメタン、トリシクロヘキシルアミン、トリシクロオクチルアミン等が挙げられる。

【0032】ポリアルキレンポリアミン類としては、分子中に少なくとも2個以上の第1アミノ基と少なくとも1個以上の第2アミノ基と有する化合物が挙げられ、その代表的な例を挙げると、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘプタエチレンオクタミン、ノナンエチレンデカミン、トリエチレンビス(トリメチレン)ヘキサミンである。これらのポリアルキレンポリアミン類は1種のみ用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0033】アルカノールアミン類としては、水酸基を有するアミン類を挙げることができ、具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン等が挙げられる。これらのアルカノールアミン類は1種のみ用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0034】第一級アミン等(b_2)としては、前記の第一級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンの他、1以上の炭素環を有するジアミンも用いることができる。このようなジアミンとしては、例えば1, 3-ジアミノシクロヘキシル、1, 4-ジアミノシクロヘキシル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキサン、4, 4'-ビス(パラアミノシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミン、1, 3(または2, 4)-ビス-(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノプロピルシクロヘキシルアミン、オクタヒドロ-4, 7-メタノインデン-1(2), 5(6)-ジメタンアミン、2, 2'-ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、4, 4'-オキシビス(シクロヘキシルアミン)、4, 4'-スルホンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、及び2, 4'-または4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラアルキルジシクロヘキシルアルカンを挙げることができる。

【0035】第一級アミン等(b_2)としては、更にアルキレンジアミンも用いることができる。アルキレンジアミンの例としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、及びプロピレンジアミン等を挙げることがで

きる。

【0036】本発明の塗工用カチオン性樹脂において、エビハロヒドリン類(c)としては、エピクロルヒドリン、エビプロモヒドリン、メチルエピクロルヒドリン等を用いることができ、これらを単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらエビハロヒドリン類の中でも、エピクロルヒドリンが最も好ましい。

【0037】以下、本発明の塗工用カチオン性樹脂の合成方法について説明する。

【0038】本発明の塗工用カチオン性樹脂の合成においては、アンモニア(a)とアミン類(b)とエビハロヒドリン類(c)とをどのような順序で反応させてもよい。例えば、アンモニア(a)とアミン類(b)とを予め反応器に仕込んでおき、この中にエビハロヒドリン類(c)を徐々に滴下する等の方法をとることができる。

【0039】アミン類(b)として第二級アミン(b_1)と第一級アミン等(b_2)とを併用する場合も、アンモニア(a)と第二級アミン(b_1)と第一級アミン等(b_2)とを予め反応器に仕込んでおき、この中にエビハロヒドリン類(c)を徐々に滴下すればよい。

【0040】又、別法として、アンモニア(a)と過剰量のエビハロヒドリン類(c)とを反応させ、得られた反応混合物中にアミン類(b)を添加してもよい。

【0041】アミン類(b)として第二級アミン(b_1)と第一級アミン等(b_2)とを併用する場合は、更に別の方法として、アンモニア(a)と、第二級アミン(b_1)及び第一級アミン等(b_2)の何れか一方と、エビハロヒドリン類(c)とを先ず反応させ、次いで、第二級アミン(b_1)及び第一級アミン等(b_2)の残りの一方を反応させる方法をとることができる。

【0042】これらの反応は、アンモニア(a)とアミン類(b)との両方を溶解する溶媒、例えば水、メタノール又はエタノール中で行うことができる。

【0043】本発明の塗工用カチオン性樹脂において、アンモニア(a)と、アミン類(b)との仕込み割合は、モル比で、アンモニア(a) : アミン類(b)が10~90 : 90~10で、好ましくは20~80 : 80~20である。但し、アンモニア(a)のモル数とアミン類(b)のモル数との合計を100とする。

【0044】アンモニア(a)のモル数とアミン類(b)のモル数との合計量に対してアンモニア(a)の仕込み割合が10モル%より少ない場合は、アンモニア(a)とエビハロヒドリン類(c)により分岐状樹脂の生成が少なくなり、このような塗工用カチオン性樹脂を用いた場合には、水性インクで印字されたドットのにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、画像の耐水性に優れてなるインクジェット記録紙が得られないことがある。

【0045】一方、アンモニア(a)の仕込み割合が90モル%より多い場合は、アンモニア(a)と、アミン

類(b)と、エビハロヒドリン類(c)とを反応させて前記塗工用カチオン性樹脂を合成する際、アンモニア臭が強く作業環境上好ましくない。

【0046】尚、エビハロヒドリン(c)の仕込み割合は、モル比で、アンモニア(a)の窒素原子とアミン類(b)の窒素原子との合計に対して0.5~3当量の範囲が好ましい。

【0047】エビハロヒドリン(c)の仕込み割合が、アンモニア(a)の窒素原子とアミン類(b)の窒素原子との合計に対して0.5当量よりも少い場合は、やはりエビハロヒドリン類(c)により十分に架橋されるとともにカチオン性が十分であるような塗工用カチオン性樹脂が得られず、したがって、このような塗工用カチオン性樹脂を用いた場合には、水性インクで印字されたドットのにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、画像の耐水性に優れてなるインクジェット記録紙が得られないことがある。

【0048】一方、エビハロヒドリン(c)の仕込み割合が、3.0当量よりも多い場合は、前記カチオン樹脂を合成する際にエビハロヒドリンの刺激臭が強いから、作業環境上好ましくない。

【0049】塗工用カチオン性樹脂の合成において、アミン類(b)として、第二級アミン(b₁)と、第一級アミン等(b₂)とを併用する場合には、アンモニア(a)と、第二級アミン(b₁)と、第一級アミン等(b₂)との仕込み割合は、モル比で(a):(b₁):(b₂)が10~90:5~75:5~75で、好ましくは20~80:10~70:10~70である。但し、アンモニア(a)と、第二級アミン(b₁)と、第一級アミン等(b₂)とのモル数の合計量を10.0とする。

【0050】アンモニア(a)と、第二級アミン(b₁)と、第一級アミン等(b₂)とのモル数の合計量に対してアンモニア(a)の仕込み割合が10モル%より少い場合は、アンモニア(a)とエビハロヒドリン類(c)により十分に架橋されるとともにカチオン性が十分であるような塗工用カチオン性樹脂が得られず、したがって、このような塗工用カチオン性樹脂を用いた場合には、水性インクで印字されたドットのにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、画像の耐水性に優れてなるインクジェット記録紙が得られないことがある。

【0051】一方、アンモニア(a)の仕込み割合が90モル%より多い場合は反応を開始する際にアンモニア臭が強く作業上好ましくない。

【0052】更に、第一級アミン等(b₂)を、アンモニア(a)と、第二級アミン(b₁)と、第一級アミン等(b₂)とのモル数の合計量に対して30モル%を越えて使用した場合も、水性インクで印字されたドットのにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、画像の耐水性に優れてなるインクジェット記録紙が得られないこと

があるから好ましくない。

【0053】塗工用カチオン性樹脂の粘度は、固体分10%におけるB型粘度計(60 rpm/測定温度25°C)で10センチポイズ以下が好ましく、30センチポイズを越えると製品粘度の経時的な上昇が著しくなることもあり、製品製造時及び製品の保存において好ましくない。

【0054】本発明のインクジェット記録用紙は、前記塗工用カチオン性樹脂を各種原紙に塗工することにより10製造することができる。前記塗工用カチオン性樹脂は、この塗工用カチオン性樹脂を含有する水溶液又は有機溶媒溶液である塗工液として原紙に塗布することができる。

【0055】前記塗工液中の塗工用カチオン性樹脂の含有量は、0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%である。

【0056】前記塗工液の溶媒としては、前記塗工用カチオン性樹脂を溶解し得る溶媒であればどのような溶媒でも用いることができるが、安全性、価格、及び作業環境の点から水が好ましい。

【0057】前記塗工液には、前記塗工用カチオン性樹脂の他、必要に応じて、酸化澱粉、磷酸エステル化澱粉、自家変性澱粉、カチオン化澱粉などの澱粉類、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、ポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド類、及び/又はアルギン酸ソーダ等の水溶性高分子を添加してもよい。又、アルミナ、シリカ、クレー、タルク、酸化チタン、軽質又は重質炭酸カルシウム等の顔料を添加しても良い。又、表面サイズ剤、防滑剤、防腐剤、防錆剤、消泡剤、粘度調整剤、染料等の添加物を添加してもかまわない。

【0058】前記塗工液を塗布する原紙としては、クラフトパルプ若しくはサルファイトパルプなどの晒又は未晒化学パルプ、碎木パルプ、機械パルプ若しくはサーモメカニカルパルプなどの晒又は未晒高収率パルプ、又は、新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙若しくは脱墨古紙などの古紙パルプのいずれもパルプを抄紙してなる原紙も使用できる。

【0059】各々の紙種に要求される物性に応じて、填料、染料、酸性抄紙用ロジン系サイズ剤、アルキルケテングイマー系あるいはアルケニルコハク酸無水物系中性抄紙用サイズ剤、中性抄紙用ロジン系サイズ剤等のサイズ剤、乾燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、歩留り向上剤、汎水性向上剤、消泡剤などの添加物も、必要に応じて前記パルプに添加してもよい。

【0060】填料としては、クレー、タルク、酸化チタン、重質または軽質炭酸カルシウム等が挙げられる。これらを単独あるいは併用して用いてもよい。

【0061】原紙としては、酸性、中性系のいずれの条件で抄紙された原紙も好ましく用いることができるが、中性抄紙によって得られた原紙が好ましい。

11

【0062】前記塗工液を原紙に塗工する塗工機としては、サイズアレス、フィルムアレス、ゲートロールコーラー、ブレードコーラー、キャレンダー、バーコーラー、ナイフコーラー、エアーナイフコーラーを用いることができる。また、スプレー塗工機により原紙表面に塗工することもできる。

【0063】前記塗工液を原紙に塗工する塗工量は、塗工液中の固形分として0.01~5g/m²の範囲が好ましく、特に0.1~2g/m²の範囲が好ましい。

【0064】見方を変えると、原紙に塗工用カチオン性樹脂が0.01~5g/m²含まれるように、塗工液の濃度及び塗工量を決定することができる。

【0065】前記塗工液を塗工する前、塗工する際、及び/又は塗工した後に、酸化濃粉、燐酸エステル化濃粉、自家変性濃粉、カチオン化濃粉などの濃粉類、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、ポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド類、及び/又はアルギン酸ソーダ等の水溶性高分子を塗工してもよく、又、表面サイズ剤、防滑剤、防腐剤、防錆剤、消泡剤、粘度調整剤、染料、及び/又は顔料等の添加物を塗工してもかまわない。これらの水溶性高分子及び添加物は、水溶液又は懸濁液として塗工することができる。尚、より高い品質を確保する場合には、表面サイズ剤及び/又はポリアクリルアミド類を塗布することが好ましい。但し、顔料は、前記塗工液を塗工した後に塗工することが好ましい。

【0066】上記のようにして得られた本発明のインクジェット記録用紙は、本発明の塗工用カチオン性樹脂を0.01~5g/m²の範囲で含有する。

【0067】前記塗工用カチオン性樹脂を原紙に塗工したインクジェット記録用紙に、インクジェット記録方式により水性インクを印字すると、水性インク中のアニオニ性染料と塗工用カチオン性樹脂とが相互作用し、水に不溶となり、画像・文字の耐水性が付与されることで、にじみの少ない、耐水性に優れたインクジェット記録用紙が得られる。作用機構についてはさだかではないが、アンモニアが他の1~3級アミン類等よりエビハロヒドリン類と反応点が多く、分岐構造を形成し易い故に、本発明の塗工用カチオン性樹脂を用いることにより、従来のカチオン性樹脂よりも優れた効果が奏される。

【0068】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、%、部は特に断わりがない限りそれぞれ重量%、重量部を意味する。

【0069】実施例、比較例で用いたインクジェット記録用紙の評価試験は、得られたインクジェット記録用紙にインクジェットプリンターで印字を行った後、以下の測定方法に準じて行った。

【0070】インクジェットプリンターはキャノンのB 50 【0081】(比較例2) 塗工用カチオン性樹脂aを水

12

JC-600Jを使用した。

【0071】①インクのにじみ(フェザーリング)

インクジェット記録用紙に黒、青、赤色で印刷を行った後、にじみを肉眼で観察し、優5~劣1に至る等級を段階的に判定した。

【0072】②印刷濃度

インクジェット記録用紙に黒、青、赤、黄色で印刷を行った後、印刷濃度を肉眼で観察し、優5~劣1に至る等級を段階的に判定した。

【0073】③耐水性

インクジェット記録用紙に黒、青、赤色で印刷を行った後、印刷物を水に1分間浸漬した後、印字した文字のにじみを肉眼で観察し、優5~劣1に至る等級を段階的に判定した。

【0074】(合成例1) 搅拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を付した1リットルの四つ口フランスコに水120.5部、28%アンモニア水30.4部(0.5モル)、50%ジメチルアミン45部(0.5モル)、n-ブチルアミン18.3部(0.25モル)

20 を仕込み、40℃を越えないように90分間かけてエビクロルヒドリン115.6部(1.25モル)を滴下し、40℃に昇温し1時間保持した後、80℃に昇温し、1.5時間保持した後、室温まで冷却した。

【0075】得られた反応生成物は、固形分52.6%、粘度23.0cps、pH5.5であった。これを塗工用カチオン性樹脂aとする。

【0076】(合成例2~7) アンモニア(a)、アミン類(b)、エビハロヒドリン類(c)の種類および使用量を表1の通り適宜変えること以外は、合成例1と同様に行い、塗工用カチオン性樹脂b~fを得た。得られた塗工用カチオン性樹脂の性状を表2に示す。

【0077】(比較合成例1) アンモニア(a)を使用しなかった以外は表1の組成で、合成例1と同様に行い、塗工用カチオン性樹脂gを得た。得られた塗工用カチオン性樹脂の性状を表2に示す。

【0078】(実施例1) 合成例で得られた塗工用カチオン性樹脂aを水で希釈し、固形分濃度5%になるように塗工液を調整した。

【0079】この塗工液を原紙(坪量75.6g/m²)にN0.12バーコーラーを用いて塗工量1.0g/m²を片面塗工し、ドラムドライヤー(90℃、90秒間)にて乾燥した。乾燥後、20℃、相対湿度65%で24時間調湿してインクジェット記録用紙を得た。このインクジェット記録用紙を各種評価試験に供した。結果を表3に示す。

【0080】(実施例2~6、比較例1) 塗工用カチオン性樹脂aを塗工用カチオン性樹脂b~g変えた以外は、実施例1と同様の方法により塗工、評価を行った。結果を表3および表4に示す。

に変えた以外は、実施例1と同様の方法により塗工、評 *【0082】

価を行った。結果を表4に示す。

*【表1】

アンモニア(a)、アミン類(b)、及びエビハロヒドリン類(c)の種類及び仕込み割合

	アンモニア(a)	アミン類(b)	エビハロヒドリン類(c)
塗工用カチオ ン性樹脂a	0.5mol	ジメチルアミン n-ブチルアミン	エビハロヒドリン 1.25mol
塗工用カチオ ン性樹脂b	0.5mol	n-ブチルアミン	エビハロヒドリン 0.75mol
塗工用カチオ ン性樹脂c	0.5mol	ジクロハキシルアミン	エビハロヒドリン 1.25mol
塗工用カチオ ン性樹脂d	0.5mol	ジメチルアミン モノエクノールアミン	エビハロヒドリン 1.25mol
塗工用カチオ ン性樹脂e	0.5mol	ジメチルアミン ジオキソントリアミン	エビハロヒドリン 1.25mol
塗工用カチオ ン性樹脂f	0.25mol	ジメチルアミン トリエチルアミン	エビハロヒドリン 2.0 mol
塗工用カチオ ン性樹脂g	0.5mol	ジメチルアミン	エビハロヒドリン 1.0 mol
塗工用カチオ ン性樹脂h	なし	ジメチルアミン	エビハロヒドリン 1.0 mol

【0083】

【表2】

15
塗工用カチオン性樹脂の物性

	固形分 (%)	粘度 (cps)	pH	10% 粘度 (cps)
塗工用カチオン性樹脂a	52.6	23.0	5.5	4.4
塗工用カチオン性樹脂b	53.9	20.0	5.4	3.5
塗工用カチオン性樹脂c	52.8	27.5	5.0	4.8
塗工用カチオン性樹脂d	53.2	20.0	5.4	3.5
塗工用カチオン性樹脂e	53.3	26.5	4.8	4.5
塗工用カチオン性樹脂f	53.5	23.9	5.4	4.0
塗工用カチオン性樹脂g	52.3	37.5	5.1	6.2
塗工用カチオン性樹脂h	62.1	167.0	7.2	7.0

cps: センチボイズ

【0084】
【表3】

実施例及び比較例の結果

	実施例1 樹脂a	実施例2 樹脂b	実施例3 樹脂c	実施例4 樹脂d	実施例5 樹脂e
フチーフ (黒)	5.0	4.5	5.0	5.0	4.0
フチーフ (青)	5.0	4.0	4.5	4.0	4.0
フチーフ (赤)	4.5	5.0	5.0	4.5	4.0
印刷濃度 (黒)	4.5	4.5	4.5	5.0	4.5
印刷濃度 (青)	4.5	4.5	4.5	5.0	4.0
印刷濃度 (赤)	4.5	5.0	4.5	4.5	4.5
印刷濃度 (黄)	4.0	4.0	3.5	5.0	4.5
耐水性 (黒)	4.0	4.5	4.0	3.5	4.0
耐水性 (青)	4.5	5.0	4.5	4.0	3.5
耐水性 (赤)	4.0	4.5	4.0	3.5	4.5

上記表において「樹脂」は「塗工用カチオン性樹脂」を意味する。

【0085】

【表4】

19

実施例及び比較例の結果(その2)

	実施例6 樹脂f	実施例7 樹脂g	比較例1 樹脂h	比較例2 使用せず
7xターブ (黒)	4.5	4.5	4.0	1.0
7xターブ (青)	4.0	4.0	3.5	2.5
7xターブ (赤)	4.5	4.5	4.0	1.5
印刷濃度 (黒)	4.5	4.5	4.0	4.0
印刷濃度 (青)	4.5	4.5	3.5	3.5
印刷濃度 (赤)	4.5	4.5	4.0	2.0
印刷濃度 (黄)	4.0	4.0	3.5	2.0
耐水性 (黒)	4.0	4.5	3.0	1.0
耐水性 (青)	3.5	4.0	3.5	1.0
耐水性 (赤)	4.0	4.5	2.0	1.0

上記表において「樹脂」は「塗工用カチオン性樹脂」を意味する。

(11) 20
【0086】

【発明の効果】この発明によると、従来のインクジェット記録用紙の欠点を克服し、水性インクで記録された印字のにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、耐水性に優れたインクジェット記録用紙にすることのできる塗工用カチオン性樹脂を提供することができる。この発明によると、前記塗工用カチオン性樹脂を原紙の表面に塗布してなり、インクジェット方式で印字を行う場合に印字のにじみ出しが少なく、高い印字濃度で、耐水性に優れた印字を記録することのできるインクジェット記録用紙を提供することができる。

20

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
C 0 9 D 163/00
179/02
D 2 1 H 19/24

識別記号

F I
C 0 9 D 163/00
179/02
D 2 1 H 1/34 M

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】
日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]
Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】
公開特許公報 (A)

Laid-open (Kokai) patent APPLICATION
NUMBER (A)

(11)【公開番号】
特開平10-152544

(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER]
Unexamined-Japanese-Patent No. 10-152544

(43)【公開日】
平成10年(1998)6月9
日

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]
Heisei 10 (1998) June 9

(54)【発明の名称】
塗工用カチオン性樹脂、インク
ジェット記録用紙及びインクジ
エット記録用紙の製造方法

(54)[TITLE]
CATIONIC RESIN FOR COATING, INKJET-
RECORDING PAPER, AND
MANUFACTURING METHOD OF THE
INKJET-RECORDING PAPER

(51)【国際特許分類第6版】
C08G 59/10
B41M 5/00
B42D 15/00 301
C08G 73/02
C09D 5/00
163/00
179/02
D21H 19/24

(51)[IPC]
C08G59/10
B41M 5/00
B42D15/00 301
C08G73/02
C09D 5/00
163/00
179/02
D21H19/24

【FI】
C08G 59/10
B41M 5/00 B
B42D 15/00 301 Z
C08G 73/02
C09D 5/00 A
163/00
179/02
D21H 1/34 M

【FI】
C08G59/10
B41M 5/00 B
B42D15/00 301Z
C08G73/02
C09D 5/00 A
163/00
179/02
D21H 1/34 M

【審査請求】 未請求

[EXAMINATION]

[REQUEST]

UNREQUESTED

【請求項の数】 7

[NUMBER OF CLAIMS] 7

【出願形態】 O L

[Application form] OL

【全頁数】 11

[NUMBER OF PAGES] 11

(21)【出願番号】
特願平8-312447(21)[APPLICATION NUMBER]
Japanese Patent Application No. 8-312447(22)【出願日】
平成8年(1996)11月2
2日(22)[DATE OF FILING]
Heisei 8 (1996) November 22

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】
000109635[ID CODE]
000109635【氏名又は名称】
日本ピー・エム・シー株式会社 K.K., Japan PMC【住所又は居所】
東京都千代田区外神田6丁目2
番8号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 岩井 瀬

Iwai Kiyoshi

【住所又は居所】
千葉県市原市八幡海岸通17番
地2 日本ピー・エム・シー株
式会社内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 岩田 悟

Iwata Satoru

【住所又は居所】

[ADDRESS]

千葉県市原市八幡海岸通17番
地2 日本ピー・エム・シー株
式会社内

(74)【代理人】

(74)[PATENT AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】 福村 直樹

Fukumura Naoki

(57)【要約】

(57)[SUMMARY]

【課題】

印字されたドットのにじみ出しが少なく、印字濃度が高く、耐水性に優れたインクジェット記録用紙を提供する。

[SUBJECT]

The inkjet-recording paper which the bleeding of the printed dot was few, and whose printing density was high, and was excellent in water resistance is provided.

【解決手段】

アンモニア (a) と、アミン類 (b) と、エピハロヒドリン類 (c) とを反応させてなる塗工用カチオン性樹脂及びこれを塗工してなるインクジェット記録用紙である。

[SOLUTION]

They are the for-coating cationic resin formed by making ammonia (a), amines (b), and epihalohydrins (c) react, and the inkjet-recording paper which coats this.

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項1】

アンモニア (a) と、アミン類 (b) と、エピハロヒドリン類 (c) とを反応させてなることを特徴とする塗工用カチオン性樹脂。

[CLAIM 1]

Ammonia (a), amines (b), and epihalohydrins (c) are made to come to react.
Cationic resin for coating characterized by the above-mentioned.

【請求項2】

前記請求項1に記載のアミン類 (b) が、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、ポリ

[CLAIM 2]

Cationic resin for coating of Claim 1 whose amines (b) of said Claim 1 is the 1 or more type of amine chosen from the group which consists of primary amine, secondary amine, tertiary

アルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンよりなる群から選択された1種以上のアミンである請求項1に記載の塗工用カチオン性樹脂。

【請求項3】

アンモニア(a)とアミン類(b)の仕込み割合(a:b)が、モル比で20~80:80~20であり、アンモニア(a)とアミン類(b)との合計窒素原子に対して、エピハロヒドリン類(c)の仕込みモル数が0.5~3当量である前記請求項1に記載の塗工用カチオン性樹脂。

【請求項4】

固形分10%の水溶液についてB型粘度計(60 rpm/測定温度25°C)で測定した粘度が1~30センチポイズである請求項1~3のいずれかに記載の塗工用カチオン性樹脂。

【請求項5】

請求項1~4の何れか1項に記載の塗工用カチオン性樹脂が原紙に塗布されてなることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項6】

請求項1~4の何れか1項に記載の塗工用カチオン性樹脂の塗布量は、前記塗工液中に含まれる固形分の量に換算して0.01~5 g/m²である請求項5に記載のインクジェット記録用紙。

amine, polyalkylene polyamine, and an alkanolamine.

[CLAIM 3]

The preparation proportion (a:b) of ammonia (a) and amines (b) is 20-80:80-20 in molar ratio.

The number-of-moles for preparation of epihalohydrins (c) is 0.5 - 3 equivalent to the sum total nitrogen atom of ammonia (a) and amines (b).

Such cationic resin for coating of said Claim 1.

[CLAIM 4]

Cationic resin for coating in any one of Claim 1-3 whose viscosity measured about the aqueous solution of 10 % of solid contents by the Brookfield viscometer (60 rpm / Measurement-temperature 25 degrees-Celsius) is one to 30 centipoise.

[CLAIM 5]

A inkjet-recording paper, which comes to apply the cationic resin for coating in any one of Claim 1-4 to a base paper.

[CLAIM 6]

The inkjet-recording paper of Claim 5 whose application quantity of the cationic resin for coating in any one of Claim 1-4 is 0.01 to 5 g/m² when it converts into the amount of the solid content contained in said coating liquid.

【請求項 7】

請求項 1～4 のいずれかに記載の塗工用カチオニ性樹脂を含有する塗工液を原紙に塗布することにより前記請求項 5 または 6 に記載のインクジェット記録用紙を製造することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗工用カチオニ性樹脂に関する。更に詳しくは、アンモニアと、アミン類と、エピハロヒドリン類とを反応させてなる塗工用カチオニ性樹脂、特に、原紙に塗布することによって、水性インクで印字されたドットのにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、耐久性に優れたインクジェット記録用紙を製造し得る塗工用カチオニ性樹脂に関する。

【0002】

本発明は、又、インクジェット記録用紙に関し、中でも、前記塗工用カチオニ性樹脂を原紙に塗布してなるインクジェット記録用紙に関し、特に、このようなインクジェット記録用紙において、水性インクで印字されたドットのにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、耐久性に優れたインクジェット記録用紙に関する。

[CLAIM 7]

A manufacturing method of the inkjet-recording paper, in which by applying to a base paper the coating liquid which contains the cationic resin for coating in any one of Claim 1-4, the inkjet-recording paper of said Claim 5 or 6 is manufactured.

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

[0001]

[TECHNICAL FIELD]

This invention relates to cationic resin for coating.

In more detail, it is the cationic resin for coating formed by making ammonia, amines, and epihalohydrins react, it is especially related with the cationic resin for coating which can manufacture the inkjet-recording paper which the bleeding of the dot printed by the water-based ink was few, and whose printing density was high, and was in durability excellent by applying to a base paper.

[0002]

This invention relates to an inkjet-recording paper again, among them, it is related with the inkjet-recording paper which applies said cationic resin for coating to a base paper.

Specifically, in such an inkjet-recording paper, the bleeding of the dot printed by the water-based ink is few, and a printing density is high and is related with a high durable inkjet-recording paper.

【0003】

加えて、本発明は、インクジェット記録用紙の製造方法に関し、中でも、前記塗工液を原紙に塗布する工程を包含するインクジェット記録用紙の製造方法に関する。

【0004】

【従来の技術】

インクジェット記録方法は、種々の作動原理によりインクの微少液滴を飛ばして紙などの記録用紙に付着させ、画像・文字などの記録を行うものであり、騒音の発生が少なく、高速印字、多色印字が容易であり、記録パターンの融通性が大きく、現像定着のプロセスがないので、各種図形及びカラー画像等の記録装置として種々の用途に向けて急速に普及している。

【0005】

一般にインクジェット記録方式においては普通紙の使用が可能であるが、良好な記録を得るために、記録用紙自体が次の条件を備えていることが必要である。即ち、第一にインクの吸収がよく、記録媒体表面に付着したインク滴が速やかに紙層内部に浸透し、手に触れても汚れず、見かけ上乾いた状態になること、第二にインク液滴が記録媒体上で拡散し、インクドットの径が必要以上に大きくならないことである。

【0006】

[0003]

In addition, this invention relates to the manufacturing method of an inkjet-recording paper, it is related with the manufacturing method of the inkjet-recording paper which includes among them the process which applies said coating liquid to a base paper.

[0004]

[PRIOR ART]

The inkjet-recording method flies the very small droplet of ink by the various working principle, and is made to adhere to recording papers, such as paper.

An image * character etc. is recorded.

Generation of a noise is few and high-speed printing and multicolored printing are easy.

The versatility of a recording pattern is large, and since there is no process of the image development fixing, it has prevailed quickly towards an application various as recording devices, such as various figure and a color image.

[0005]

Although use of copy paper is generally made in an inkjet-recording system, in order to obtain favorable recording, it is necessary that the recording paper itself is equipped with the following conditions.

That is, 1stly, absorption of ink is good and the ink drop adhering to a recording-medium surface permeates the inside of a paper layer promptly, even if it touched the hand, did not become dirty, but will be seemingly got dry.

It is that an ink droplet 2ndly diffuses on a recording medium, and the path of an ink dot does not become larger more than necessary.

[0006]

By the way, as ink for inkjet recording, the

ところで、インクジェット記録用インクとしては、通常、水性インクが使用されているので、記録画像が耐水性に欠けるという大きな問題を抱えている。例えば、インクジェット記録を施した記録物を野外に提示した場合、雨水により、前記記録物に滲みが生じて記録画像が色あせたり、前記記録画像そのものが消失したりすることがある。また、高湿環境下で長時間保存するだけで記録物が滲み、前記記録物上に形成された記録画像が色あせてしまうこともある。こうした傾向は、特にカラーインクジェット記録物に多く見られる。

【0007】

インクジェット記録物を耐水化するための方法としては、特開昭55-150396号公報で、記録シートに水性インクを用いて記録した後、該水性インク中の染料とレーキを形成する耐水化剤を付与するインクジェット記録の耐水化方法が、特開昭56-84992号公報で、ポリカチオン高分子電解質を少なくともその表面に含有する記録媒体に、水性インクを用いて記録する方法が、特開昭56-99693号公報で、陽イオン性界面活性剤を少なくともその表面に含有する記録媒体に、水性インクを用いて記録する方法が、それぞれ提案されている。また、特開平6-92012号公報、特開平6-234268号公報では、ジメチルアミンやジエチルアミン等の2級アミン

water-based ink is used usually.

Therefore, it has the big problem that a recording image lacks in water resistance.

For example, when the recording matter which performed inkjet recording is shown out in the fields, with rain water, spread arises in said recording matter and a recording image is faded by it.

Moreover, said recording image itself may disappear.

Moreover, a recording matter may spread only by preserve in a high-humidity environment for a long time, and the recording image formed on said recording matter may fade.

Many such inclinations especially to a color-inkjet recording matter are seen.

[0007]

As a method for making an ink jet recording matter water-resistant

In Unexamined-Japanese-Patent No. 55-150396 gazette is proposed

The water-resistant-ized method of the inkjet recording which provides the water-resistant-ized agent which forms the dye and rake in this water-based ink after using and recording a water-based ink on a recording sheet, in Unexamined-Japanese-Patent No. 56-84992 gazette is proposed

The method of using and recording a water-based ink on the recording medium which contains poly cation polyelectrolyte in the surface at least

In Unexamined-Japanese-Patent No. 56-99693 gazette

The method of using and recording a water-based ink on the recording medium which contains a cationic surface active agent in the surface at least is proposed.

Moreover, it is at Unexamined-Japanese-Patent No. 6-92012 gazette and Unexamined-Japanese-Patent No. 6-234268 gazette, the

とエピハロヒドリンとを反応させて得られるカチオン性樹脂を記録紙表面に含有するインクジェット記録用紙が開示されている。

【0008】

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記のようなインクジェット記録物を耐水化する方法では、まだ耐水性の効果が小さく、インクジェット記録用紙として使用した場合に良好な印字品質が得られなかった。

【0009】

本発明は、従来のインクジェット記録用紙の欠点を克服し、水性インクで記録された印字のにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、耐水性に優れたインクジェット記録用紙を提供する塗工用カチオン性樹脂、前記塗工用カチオン性樹脂を原紙の表面に塗布してなり、インクジェット方式で印字を行う場合に印字のにじみ出しが少なく、高い印字濃度で、耐水性に優れた印字を記録することのできるインクジェット記録用紙、及び前記インクジェット記録用紙の製造方法を提供することを課題とする。

【0010】

[0009]

This invention is cationic resin for coating which provides the inkjet-recording paper which the bleeding of printing which conquered the fault of the conventional inkjet-recording paper and was recorded by the water-based ink was few, and whose printing density was high, and was excellent in water resistance, the inkjet-recording paper which can record printing which whose bleeding of printing was few when coming to apply said cationic resin for coating on the surface of a base paper and printing by the inkjet system, and was excellent in water resistance with the high printing density, and the manufacturing method of said inkjet-recording paper

It has as its subject to provide these.

[0010]

【課題を解決するための手段】
前記課題を解決することを目的とする手段は、(1) アンモ

[SOLUTION OF THE INVENTION]

Means aiming at solving said subject, (1)
Ammonia (a), amines (b), and epihalohydrins

ニア (a) と、アミン類 (b) と、エピハロヒドリン類 (c) とを反応させてなることを特徴とする塗工用カチオン性樹脂であり、(2) 前記 (1) に記載のアミン類 (b) が、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンよりなる群から選択された 1 種以上のアミンである前記 (1) に記載の塗工用カチオン性樹脂であり、(3) アンモニア (a) とアミン類 (b) の仕込み割合 (a : b) が、モル比で 20 ~ 80 : 80 ~ 20 であり、アンモニア (a) とアミン類 (b) との合計窒素原子に対して、エピハロヒドリン類 (c) の仕込みモル数が 0.5 ~ 3 当量である前記前記 (1) に記載の塗工用カチオン性樹脂であり、(4) 固形分 10 % の水溶液について B 型粘度計 (60 rpm / 測定温度 25 °C) で測定した粘度が 1 ~ 30 センチボイズである前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の塗工用カチオン性樹脂であり、(5) 前記 (1) ~ (4) の何れかに記載の塗工用カチオン性樹脂が原紙に塗布されてなることを特徴とするインクジェット記録用紙であり、(6) 前記 (1) ~ (4) の何れか 1 項に記載の塗工用カチオン性樹脂の塗布量は、前記塗工液中に含まれる固形分の量に換算して 0.01 ~ 5 g / m² である前記 5 に記載のインクジェット記録用紙、及び (7) 前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の塗工用カチ

(c) are made to come to react.

It is the cationic resin for coating characterized by the above-mentioned.

(2)

Amines (b) mentioned in said (1) is the cationic resin for coating mentioned in said (1) which is the 1 or more type of amine chosen from the group which consists of primary amine, secondary amine, tertiary amine, polyalkylene polyamine, and an alkanolamine.

(3)

The preparation proportion (a:b) of ammonia (a) and amines (b) is 20-80:80-20 in molar ratio. It is the cationic resin for coating mentioned in said (1) whose number-of-moles for preparation of epihalohydrins (c) is 0.5 - 3 equivalent to the sum total nitrogen atom of ammonia (a) and amines (b).

(4)

The viscosity measured about the aqueous solution of 10 % of solid contents by the Brookfield viscometer (60 rpm / Measurement-temperature 25 degrees-Celsius) is the cationic resin for coating in any one of said (1)-(3) which is one to 30 centipoise.

(5)

It comes to apply the cationic resin for coating any of said (1)-(4) to a base paper.

It is the inkjet-recording paper characterized by the above-mentioned.

(6)

The inkjet-recording paper of said 5 which will become 0.01 to 5 g/m² if the application quantity of the cationic resin for coating in any one of said (1)-(4) is converted into the amount of the solid content contained in said coating liquid, and (7)

The inkjet-recording paper mentioned in said (5) or (6) is manufactured by applying to a base paper the coating liquid which contains the cationic resin for coating in any one of said (1)-(4).

It is the manufacturing method of the inkjet-recording paper characterized by the above-mentioned.

オン性樹脂を含有する塗工液を原紙に塗布することにより前記(5)または(6)に記載のインクジェット記録用紙を製造することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法である。

【0011】

[0011]

【発明の実施の形態】

本発明の塗工用カチオン性樹脂は、上述のように、アンモニア(a)と、アミン類(b)と、エピハロヒドリン類(c)とを反応させてなることを特徴とする塗工用カチオン性樹脂である。

【0012】

本発明者らの検討によても未だこの塗工用カチオン性樹脂の分子構造等については明確になつていないのであるが、第一級アミノ基、第二級アミノ基、第三級アミノ基、第四級アンモニウム基、アミノクロロヒドリン基、アミノアルコール基、ジアミノアルコール基等を有する多官能性多分岐樹脂である。

【0013】

本発明者らの検討では、この塗工用カチオン性樹脂は水溶性であり、この塗工用カチオン性樹脂を水に溶解した場合、そのpHは4～9であり、この塗工用カチオン性樹脂をその固形分が10%になるように水に溶解して得られた水溶液の粘度をB型粘度計(60 rpm/測定温度

[Embodiment]

The cationic resin for coating of this invention makes ammonia (a), amines (b), and epihalohydrins (c) come to react as mentioned above.
It is the cationic resin for coating characterized by the above-mentioned.

[0012]

About the molecular structure of this cationic resin for coating, it is not yet clear by examination of the present inventors. However, it is the polyfunctional multi-branch resin which has the primary amino-group and 2nd class amino group, a tertiary amino group, a quaternary ammonium group, an amino chlorohydrin group, an amino-alcohol group, a diamino alcohol group, etc.

[0013]

In examination of the present inventors, this cationic resin for coating is water-soluble. When this cationic resin for coating is dissolved in water, that pH is 4-9. When the viscosity of the aqueous solution which dissolved in water and was obtained in this cationic resin for coating so that that solid content might become 10% is measured by the Brookfield viscometer (60 rpm / Measurement-temperature 25 degrees-Celsius), the viscosity of that aqueous solution of this cationic resin for

25°C) で測定した場合に、この塗工用カチオン性樹脂は、その水溶液の粘度が 1 ~ 30 センチポイズである。

coating is one to 30 centipoise.

【0014】

本発明の塗工用カチオン性樹脂において、アンモニア (a) としては、アンモニア及びアンモニア水の何れも用いることができる。アンモニアとしては、気体状のアンモニアの他、液体アンモニアも用いることができる。又、アンモニア水を用いる場合は、アンモニア水中のアンモニア濃度には特に制限はない。

【0014】

In the cationic resin for coating of this invention, both ammonia and the ammonia water can be used as ammonia (a). As ammonia, liquid ammonia can also be used besides the ammonia of a gaseous state. Moreover, when using the ammonia water, there is especially no limit in the ammonia concentration in the ammonia water.

【0015】

本発明の塗工用カチオン性樹脂において、アミン類 (b) として用いることのできるアミンは、分子中に少なくとも 1 個のエピハロヒドリンと反応可能なアミノ基を有するアミンであれば特に制限はないが、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンからなる群から選択された 1 種以上のアミンが好ましい。

【0015】

In the cationic resin for coating of this invention, the amine which can be used as amines (b), if it is the amine which has at least 1 epihalohydrin and the amino group which can react in the molecule, there will be especially no limit. However, primary amine, secondary amine, tertiary amine, the polyalkylene polyamine, and the 1 or more type of amine chosen from the group consisting of the alkanolamine are desirable.

【0016】

前記アミン類 (b) は、少なくとも 1 種類の第二級アミン (b₁) を含有してもよく、又、前記第二級アミン (b₁) と、第二級アミン (b₁) 以外のアミン類、例えば、第一級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンからなる群から選択され

【0016】

Said amines (b) may contain at least 1 type of secondary amine (b₁), moreover, it may contain amines other than said secondary amine (b₁) and secondary amine (b₁) (for example, 1 or more type of amine ("henceforth primary amine etc.") (b₂) chosen from the group consisting of primary amine, tertiary amine, the polyalkylene polyamine, and an alkanolamine).

た1種以上のアミン（以下「第一級アミン等」という）（b₂）とを含有してもよい。

【0017】

前記第二級アミン（b₁）としては、例えば脂肪族第二級アミン、芳香族第二級アミン、脂環式第二級アミン、及び環式第二級アミンが挙げられ、中でも脂肪族第二級アミンを好ましい例として挙げることができる。これらの第二級アミンは、1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0018】

脂肪族第二級アミンとしては、例えば炭素数1～20のアルキル基又は炭素数7～20のフェニルアルキル基を有するジアルキルアミンが挙げられ、具体的には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、メチルエチルアミン、メチルブロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルオクチルアミン、メチルラウリルアミン、及びジベンジルアミン等が挙げられる。これらのジアルキルアミンの内では、ジメチルアミン及びジエチルアミンが特に好ましい。

【0019】

芳香族第二級アミンとしては、例えば炭素数1～20のアルキル基又は炭素数7～20のフェニルアルキル基が窒素原子に結合してなる、N-アルキルアニリン、N-アルキルトルイジン、若しくはN-アルキルナフ

[0017]

As said secondary amine (b1), aliphatic secondary amine, aromatic secondary amine, alicyclic secondary amine, and cyclic secondary amine are mentioned, for example, aliphatic secondary amine can be mentioned as a desirable example among them.

One sort of these secondary amine may be used and it may use 2 or more types together.

[0018]

As aliphatic secondary amine, the dialkyl amine which has a C1-C20 alkyl group or a C7-C20 phenyl alkyl group, for example is mentioned, specifically, a dimethylamine, a diethylamine, a di-propylamine, a methyl-ethyl amine, a methylpropyl amine, a methylbutyl amine, a methyl octyl amine, a methyl lauryl amine, a dibenzyl amine, etc. are mentioned.

Among these dialkyl amines, a dimethylamine and a diethylamine are especially preferable.

[0019]

As aromatic secondary amine, N-alkyl aniline, N-alkyl toluidine, or N-alkyl naphthylamine etc. which a C1-C20 alkyl group or a C7-C20 phenyl alkyl group bonds to a nitrogen atom, for example is mentioned, specifically N-methyl aniline, N-ethyl aniline, N-propyl aniline, n-butyl aniline, N-pentyl aniline, N-hexyl aniline, n-octyl aniline, N-decyl aniline, N-lauryl aniline, n-

チルアミン等が挙げられ、具体的には、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N-ブチルアニリン、N-ペンチルアニリン、N-ヘキシルアニリン、N-オクチルアニリン、N-デシルアニリン、N-ラウリルアニリン、N-ベンジルアニリン、N-メチルトルイジン、N-エチルトルイジン、N-プロピルトルイジン、N-ブチルトルイジン、N-ペンチルトルイジン、N-ヘキシルトルイジン、N-オクチルトルイジン、N-デシルトルイジン、N-ラウリルトルイジン、N-ベンジルトルイジン、N-メチルナフチルアミン、N-エチルナフチルアミン、N-プロピルナフチルアミン、N-ブチルナフチルアミン、N-ペンチルナフチルアミン、N-ヘキシルナフチルアミン、N-オクチルナフチルアミン、N-デシルナフチルアミン、N-ラウリルナフチルアミン、及びN-ベンジルナフチルアミン等が挙げられる。これらのN-アルキルアニリンの内、とくにN-メチルアニリン及びN-エチルアニリンが好ましい。

【0020】

芳香族第二級アミンとして、他には、芳香環が窒素原子に2個結合してなるアミンを挙げることができ、具体的には、ジフェニルアミン、N-フェニル-*o*-トルイジン、N-フェニル-*m*-トルイジン、N-フェニル-*p*-トルイジン、N-トルイジン、N-フェニル-*o*-トルイジン、N-フェニル-*m*-トルイジン、N-フェニル-*p*-トルイジン、N-トルイジン等が挙げられる。これら

benzyl aniline, N-methyl toluidine, N-ethyl toluidine, n-propyl toluidine, N-butyl toluidine, N-pentyl toluidine, N-hexyl toluidine, N-octyl toluidine, N-decyl toluidine, N-lauryl toluidine, N-benzyl toluidine, N-methyl naphthylamine, N-ethyl naphthylamine, n-propyl naphthylamine, N-butyl naphthylamine, N-pentyl naphthylamine, N-hexyl naphthylamine, N-octyl naphthylamine, N-decyl naphthylamine, N-lauryl naphthylamine, N-benzyl naphthylamine, etc. are mentioned.

N-methyl aniline and N-ethyl aniline are especially desirable among these N-alkyl aniline.

[0020]

As aromatic secondary amine, an aromatic ring can mention to others the amine bonded to a 2-piece nitrogen atom, specifically Diphenylamine, the N-phenyl-*o*- toluidine, the N-phenyl-*m*- toluidine, the N-phenyl-*p*- toluidine, the N-tolyl-*o*- toluidine, the N-tolyl-*m*- toluidine, the N-tolyl-*p*- toluidine, N-phenyl aminopyridine, N-tolyl aminopyridine, N-N phenylnaphthylamine, N-tolyl naphthylamine,

ルーオートルイジン、N-トル
イル-m-トルイジン、N-ト
ルイル-p-トルイジン、N-
フェニルアミノピリジン、N-
トルイルアミノピリジン、N-
フェニルナフチルアミン、及び
N-トルイルナフチルアミン等
を挙げることができる。これら
のアミンの内では、ジフェニル
アミンが特に好ましい。

etc. can be mentioned.

Among these amines, diphenylamine is especially preferable.

[0021]

脂環式第二級アミンとしては、炭素環が1個又は2個窒素原子に結合してなるアミンを挙げることができ、具体的には、N-メチルシクロヘキシルアミン、N-エチルシクロヘキシルアミン、N-プロピルシクロヘキシルアミン、N-ブチルシクロヘキシルアミン、N-ヘキシルシクロヘキシルアミン、N-オクチルシクロヘキシルアミン、N-デシルシクロヘキシルアミン、及びN-ラウリルシクロヘキシルアミン等のN-アルキルシクロヘキシルアミン、N-メチルシクロオクチルアミン、N-エチルシクロオクチルアミン、N-プロピルシクロオクチルアミン、N-ブチルシクロオクチルアミン、N-ヘキシルシクロオクチルアミン、N-オクチルシクロオクチルアミン、N-デシルシクロオクチルアミン、及びN-ラウリルシクロオクチルアミン等のN-アルキルシクロオクチルアミン、並びにジシクロヘキシルアミン及びジシクロオクチルアミン等のジシクロアルキルアミンを挙げることができる。これらの脂環式第

[0021]

As alicyclic secondary amine, a carbocyclic ring can mention the amine bonded to 1 piece or the 2-piece nitrogen atom, specifically, n-alkyl cyclohexylamines, such as N-methyl cyclohexylamine, N-ethyl cyclohexylamine, N-propyl cyclohexylamine, N-butyl cyclohexylamine, N-hexyl cyclohexylamine, N-octyl cyclohexylamine, N-decyl cyclohexylamine, and N-lauryl cyclohexylamine, n-alkyl cyclooctyl amines, such as N-methyl cyclooctyl amine, N-ethyl cyclooctyl amine, N-propyl cyclooctyl amine, N-butyl cyclooctyl amine, N-hexyl cyclooctyl amine, N-octyl cyclooctyl amine, N-decyl cyclooctyl amine, and N-lauryl cyclooctyl amine, and dicyclo alkylamine, such as a dicyclohexylamine and a dicyclo octyl amine, can be mentioned.

Among these alicyclic secondary amine, a dicyclohexylamine is especially preferable.

二級アミンの内では、ジシクロヘキシリアミンが特に好ましい。

[0022]

環式第二級アミンとしては、ピペラジン、ピペリジン、メチルピペリジン等が挙げられる。

[0023]

前記第一級アミン等 (b₂) については以下の通りである。

[0024]

第一級アミン等 (b₂) として使用し得る第一級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンについては以下の通りである。第一級アミン類としては、例えば、脂肪族第一級アミン、芳香族第1級アミン、及び脂環式第一級アミンを挙げることができ、これらの第一級アミンは、1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0025]

脂肪族第一級アミンとしては、例えば炭素数1～20のアルキル基又は炭素数7～20のフェニルアルキル基が窒素原子に結合してなる第一級アミンを挙げることができ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、アリルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、2-ペンタンアミン、ヘキシリアミン、2-アミノヘキサン、3-アミノヘ

[0022]

The piperazine, a piperidine, a methyl piperidine, etc. are mentioned as cyclic secondary amine.

[0023]

As for said primary amine (b2), it is as follows.

[0024]

About the primary amine which can be used as (b2), such as primary amine, tertiary amine, the polyalkylene polyamine, and an alkanolamine. It is as follows.

As primary amines, for example, aliphatic primary amine, an aromatic primary amine, and alicyclic primary amine can be mentioned, one sort of these primary amine may be used and it may use 2 or more types together.

[0025]

As aliphatic primary amine, a C1-C20 alkyl group or a C7-C20 phenyl alkyl group can mention the primary amine bonded to a nitrogen atom, for example, specifically, a methylamine, an ethylamine, a propyl amine, an isopropylamine, the allylamine, n-butylamine, a sec-butylamine, a tert-butylamine, a pentylamine, 2-pentane amine, a hexylamine, 2-amino hexane, 3-amino hexane, a mono octyl amine, and a benzylamine can be mentioned. Among these aliphatic primary amine, a methylamine, an ethylamine, a propyl amine, an isopropylamine, n-butylamine, a sec-butylamine, and a tert-butylamine are especially preferable.

キサン、モノオクチルアミン、及びベンジルアミンを挙げることができる。これらの脂肪族第一級アミンの内では、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、及びtert-ブチルアミンが特に好ましい。

【0026】

芳香族第一級アミンとしては、ベンゼン環、縮合ベンゼン環、又は複合芳香環が窒素原子に結合してなる第1級アミンを挙げることができ、具体的には、アニリン、トルイジン、ビフェニルアミン、ナフチルアミン、アミノピリジン、アミノピコリン等が挙げられる。

【0027】

脂環式第一級アミン類としては、窒素原子に炭素環が結合してなる第1級アミンであり、具体的にはシクロヘキシルアミン、シクロオクチルアミン等が挙げられる。

【0028】

第三級アミン類としては、脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン、脂環式第三級アミンを挙げることができ、これらの第三級アミンは、1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0029】

脂肪族第三級アミンとしては、例えば炭素数1～20のアルキル基又は炭素数7～20のフェ

[0026]

As aromatic primary amine, a benzene ring, a condensed benzene ring, or a composite aromatic ring can mention the primary amine bonded to a nitrogen atom, specifically, the aniline, the toluidine, a biphenyl amine, naphthylamine, aminopyridine, amino picoline, etc. are mentioned.

[0027]

As alicyclic primary amines, it is the primary amine which a carbocyclic ring bonds to a nitrogen atom.

A cyclohexylamine, a cyclooctyl amine, etc. are mentioned specifically.

[0028]

As tertiary amines, aliphatic tertiary amine, aromatic tertiary amine, and alicyclic tertiary amine can be mentioned, one sort of these tertiary amine may be used and it may use 2 or more types together.

[0029]

As aliphatic tertiary amine, a C1-C20 alkyl group or a C7-C20 phenyl alkyl group can mention the amine bonded to a 3-piece nitrogen atom, for example, specifically, the

ニルアルキル基が窒素原子に3個結合してなるアミンを挙げることができ、具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-アブチルアミン、トリ-sec-アブチルアミン、トリ-tert-アブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、及びトリベンジルアミンを挙げることができる。これらの脂肪族第三級アミンの内では、トリメチルアミン及びトリエチルアミンが特に好ましい。

【0030】

芳香族第三級アミンとしては、ベンゼン環、縮合ベンゼン環、又は複合芳香環が窒素原子に少なくとも1個結合してなる第三級アミンを挙げることができ、具体的には、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジメチルトルイジン、ジエチルトルイジン、N-メチルジフェニルアミン、N-エチルジフェニルアミン、N-メチルジトリルアミン、N-エチルジトリルアミン、トリフェニルアミン等が挙げられる。

【0031】

脂環式第三級アミン類としては、窒素原子に炭素環が少なくとも1個結合してなる第三級アミンを挙げることができ、具体的にはジメチルアミノシクロヘキサン、ジシクロヘキシルアミノメタン、ジメチルアミノシクロオクタン、ジシクロオクチル

trimethylamine, a triethylamine, a tripropylamine, a triiso propyl amine, a tri-*n*-butylamine, a tri-sec-butylamine, a tri-tert-butylamine, a tripentyl amine, a trihexyl amine, a trioctylamine, and a tri benzylamine can be mentioned.

Among these aliphatic tertiary amine, the trimethylamine and a triethylamine are especially preferable.

【0030】

As aromatic tertiary amine, a benzene ring, a condensed benzene ring, or a composite aromatic ring can mention the tertiary amine which carries out the at least 1 piece bonding to a nitrogen atom, specifically, a dimethylaniline, the diethyl aniline, the dimethyl toluidine, the diethyl toluidine, N-methyl diphenylamine, N-ethyl diphenylamine, N-methyl-di tolyl amine, N-ethyl di-tolyl amine, triphenylamine, etc. are mentioned.

【0031】

As alicyclic tertiary amines, a carbocyclic ring can mention the tertiary amine which carries out the at least 1 piece bonding to a nitrogen atom, a dimethylamino cyclohexane, a di-cyclohexyl aminomethane, a dimethylamino cyclooctane, a dicyclo octyl aminomethane, a tricyclo hexylamine, a tricyclo octyl amine, etc. are mentioned specifically.

アミノメタン、トリシクロヘキシルアミン、トリシクロオクチルアミン等が挙げられる。

【0032】

ポリアルキレンポリアミン類としては、分子中に少なくとも2個以上の第1アミノ基と少なくとも1個以上の第2アミノ基とを有する化合物が挙げられ、その代表的な例を挙げると、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘブタエチレンオクタミン、ノナンエチレンデカミン、トリエチレンビス（トリメチレン）ヘキサミンである。これらのポリアルキレンポリアミン類は1種のみ用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0033】

アルカノールアミン類としては、水酸基を有するアミン類を挙げることができ、具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン等が挙げられる。これらのアルカノールアミン類は1種のみ用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0034】

第一級アミン等 (b₂) として

[0032]

As polyalkylene polyamine, the compound which has at least 2 or more 1st amino group and at least 1 or more 2nd amino group in the molecule is mentioned, when the typical example is given, they are a diethylenetriamine, a triethylenetetramine, a tetraethylenepentamine, penta ethylene hexamine, hepta ethylene octamine, nonane ethylene decamine, and a triethylene bis(trimethylene) hexamine.

One sort of these polyalkylene polyamine may be used and they may use 2 or more types together.

[0033]

The amines which have a hydroxyl group can be mentioned as alkanolamines, specifically, the monoethanolamine, a diethanolamine, N-methyl ethanolamine, the triethanolamine, the N,N-diethyl ethanolamine, a N,N-dimethylethanolamine, N-methyldiethanolamine, the N,N-dibutyl ethanolamine, N-(2-amino ethyl) ethanolamine, etc. are mentioned.

One sort of these alkanolamines may be used and they may use 2 or more types together.

[0034]

As (b2), such as primary amine, the diamine

は、前記の第一級アミン、第三級アミン、ポリアルキレンポリアミン、及びアルカノールアミンの他、1以上の炭素環を有するジアミンも用いることができる。このようないアミンとしては、例えば1, 3-ジアミノシクロヘキシル、1, 4-ジアミノシクロヘキシル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキサン、4, 4'-ビス(パラアミノシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミン、1, 3(または2, 4)-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノプロピルシクロヘキシルアミン、オクタヒドロ-4, 7-メタノインデン-1(2), 5(6)-ジメタンアミン、2, 2'-ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、4, 4'-オキシビス(シクロヘキシルアミン)、4, 4'-スルホンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 3, 5-トリアミノシクロヘキサン、及び2, 4'-または4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラアルキルジシクロヘキシルアルカンを挙げることができる。

[0035]

第一級アミン等(b₂)としては、更にアルキレンジアミンも用いることができる。アルキレンジアミンの例としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、及びプロピレンジアミン等を挙げることができる。

[0036]

which has a 1 or more carbocyclic ring besides said primary amine, tertiary amine, the polyalkylene polyamine, and an alkanolamine can also be used.

As such a diamine, they are a 1,3-diamino cyclohexyl, a 1, 4-diamino cyclohexyl, a 4, 4'-diamino-3,3'-dimethyldicyclohexane, 4, 4'-bis(para-amino cyclohexyl) methane, an isophorone diamine, a 1,3(2 or 4)-bis(aminomethyl) cyclohexane, N-aminopropyl cyclohexylamine, octahydro-4,7-methano indene-1(2), a 5(6)-dimethane amine, and 2,2'-bis(4-amino cyclohexyl) methane, for example, a 4, 4'-oxybis(cyclohexylamine), 4, 4'-sulfone bis(cyclohexylamine), a 1,3,5-tri aminocyclohexane and 2,4-, or a 4, 4'-diamino-3,3',5,5'-tetralkyl di-cyclohexyl alkane can be mentioned.

[0035]

As (b2), such as primary amine, an alkylene diamine can also be used further.

The ethylenediamine, a trimethylenediamine, a propylenediamine, etc. can be mentioned as an example of an alkylene diamine.

[0036]

本発明の塗工用カチオン性樹脂において、エピハロヒドリン類(c)としては、エピクロルヒドリン、エピブロモヒドリン、メチルエピクロルヒドリン等を用いることができ、これらを単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらエピハロヒドリン類の中でも、エピクロルヒドリンが最も好ましい。

【0037】

以下、本発明の塗工用カチオン性樹脂の合成方法について説明する。

【0038】

本発明の塗工用カチオン性樹脂の合成においては、アンモニア(a)とアミン類(b)とエピハロヒドリン類(c)とをどのような順序で反応させてもよい。例えば、アンモニア(a)とアミン類(b)とを予め反応器に仕込んでおき、この中にエピハロヒドリン類(c)を徐々に滴下する等の方法をとることができ。

【0039】

アミン類(b)として第二級アミン(b₁)と第一級アミン等(b₂)とを併用する場合も、アンモニア(a)と第二級アミン(b₁)と第一級アミン等(b₂)とを予め反応器に仕込んでおき、この中にエピハロヒドリン類(c)を徐々に滴下すればよい。

【0040】

In the cationic resin for coating of this invention, as epihalohydrins (c), an epichlorohydrin, an epi bromo hydrin, a methyl epichlorohydrin, etc. can be used, and these can be used individually or in mixture of 2 or more types.

Also in these epihalohydrins, an epichlorohydrin is the most desirable.

【0037】

Hereafter, the synthesis method of the cationic resin for coating of this invention is demonstrated.

【0038】

It may make ammonia (a), amines (b), and epihalohydrins (c) react in what kind of order in synthesis of the cationic resin for coating of this invention.

For example, ammonia (a) and amines (b) are beforehand prepared to the reactor, and the method of dropping epihalohydrins (c) gradually into this can be taken.

【0039】

What is necessary is to prepare ammonia (a), secondary amine (b₁), and (b₂), such as primary amine, beforehand to the reactor, and just to drop epihalohydrins (c) gradually into this, also when using together secondary amine (b₁) and (b₂), such as primary amine, as amines (b).

【0040】

又、別法として、アンモニア (a) と過剰量のエピハロヒドリン類 (c) とを反応させ、得られた反応混合物中にアミン類 (b) を添加してもよい。

【0041】

アミン類 (b) として第二級アミン (b₁) と第一級アミン等 (b₂) とを併用する場合は、更に別の方法として、アンモニア (a) と、第二級アミン (b) 及び第一級アミン等 (b₁) 及び第一級アミン等 (b₂) の何れか一方と、エピハロヒドリン類 (c) とを先ず反応させ、次いで、第二級アミン (b₁) 及び第一級アミン等 (b₂) の残りの一方を反応させる方法をとることができる。

【0042】

これらの反応は、アンモニア (a) とアミン類 (b) との両方を溶解する溶媒、例えば水、メタノール又はエタノール中で行うことができる。

【0043】

本発明の塗工用カチオン性樹脂において、アンモニア (a) と、アミン類 (b) との仕込み割合は、モル比で、アンモニア (a) : アミン類 (b) が 10 ~ 90 : 90 ~ 10 で、好ましくは 20 ~ 80 : 80 ~ 20 である。但し、アンモニア (a) のモル数とアミン類 (b) のモル数との合計を 100 とする。

【0044】

アンモニア (a) のモル数とアミン類 (b) のモル数との合計

Moreover, ammonia (a) and epihalohydrins (c) of an excess amount are made to react as an exception method.

It may add amines (b) in the obtained reaction blend.

【0041】

When secondary amine (b1) and (b2), such as primary amine, are used together as amines (b), furthermore, it is as another method, first, ammonia (a), any one (b2), such as secondary amine (b1) and primary amine, and epihalohydrins (c) are made to react. Subsequently, the method with which remaining one side of (b2), such as secondary amine (b1) and primary amine, is made to react can be taken.

【0042】

These reaction can be performed at the solvent, for example, (water, methanol, or ethanol), inside, which dissolves both ammonia (a) and amines (b).

【0043】

In the cationic resin for coating of this invention, the preparation proportion of ammonia (a) and amines (b) is molar ratio, and ammonia (a):amines (b) is 10-90:90-10, preferably it is 20-80:80-20.

However, the sum total of the number-of-moles of ammonia (a) and the number-of-moles of amines (b) is set to 100.

【0044】

To the total amount of the number-of-moles of ammonia (a), and the number-of-moles of amines (b), when the preparation proportion of

量に対してアンモニア (a) の仕込み割合が 10 モル%より少ない場合は、アンモニア (a) とエピハロヒドリン類 (c) により分岐状樹脂の生成が少なくなり、このような塗工用カチオン性樹脂を用いた場合には、水性インクで印字されたドットのにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、画像の耐水性に優れてなるインクジェット記録紙が得られないことがある。

【0045】

一方、アンモニア (a) の仕込み割合が 90 モル%より多い場合は、アンモニア (a) と、アミン類 (b) と、エピハロヒドリン類 (c) とを反応させて前記塗工用カチオン性樹脂を合成する際、アンモニア臭が強く作業環境上好ましくない。

【0046】

尚、エピハロヒドリン (c) の仕込み割合は、モル比で、アンモニア (a) の窒素原子とアミン類 (b) の窒素原子との合計に対して 0.5 ~ 3 当量の範囲が好ましい。

【0047】

エピハロヒドリン (c) の仕込み割合が、アンモニア (a) の窒素原子とアミン類 (b) の窒素原子との合計に対して 0.5 当量よりも少ない場合は、やはりエピハロヒドリン類 (c) により十分に架橋されてなるとともにカチオン性が十分であるような塗工用カチオン性樹脂が得られず、したがって、このよう

ammonia (a) is smaller than 10 mol%, generation of branched resin decreases by ammonia (a) and epihalohydrins (c), when such cationic resin for coating is used, the inkjet-recording paper formed by the bleeding of the dot printed by the water-based ink being few, and a printing density being high, and excelling in the water resistance of an image may not be obtained.

[0045]

On the other hand, when there are more preparation proportions of ammonia (a) than 90 mol%, in case ammonia (a), amines (b), and epihalohydrins (c) are made to react and said cationic resin for coating is synthesized, an ammonia smell is not strongly desirable on a work environment.

[0046]

In addition, the preparation proportion of epihalohydrin (c) is molar ratio, and is desirable to be in the range of 0.5 - 3 equivalent to the sum total of the nitrogen atom of ammonia (a), and the nitrogen atom of amines (b).

[0047]

When the preparation proportion of epihalohydrin (c) is smaller than 0.5 equivalent to the sum total of the nitrogen atom of ammonia (a), and the nitrogen atom of amines (b), cationic resin for coating whose cationic formed by epihalohydrins (c) fully cross-linking is enough as expected is not obtained, therefore, when such cationic resin for coating is used, the inkjet-recording paper formed by the bleeding of the dot printed by the water-based ink being few, and a printing density being high, and excelling in the water resistance

な塗工用カチオン性樹脂を用いた場合には、水性インクで印字されたドットのにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、画像の耐水性に優れてなるインクジェット記録紙が得られないことがある。

[0048]

一方、エピハロヒドリン (c) の仕込み割合が、3.0当量よりも多い場合は、前記カチオン樹脂を合成する際にエピハロヒドリンの刺激臭が強いから、作業環境上好ましくない。

[0049]

塗工用カチオン性樹脂の合成において、アミン類 (b) として、第二級アミン (b₁) と、第一級アミン等 (b₂) とを併用する場合には、アンモニア (a) と、第二級アミン (b₁) と、第一級アミン等 (b₂) との仕込み割合は、モル比で (a):(b₁):(b₂) が 10~90:5~75:5~75 で、好ましくは 20~80:10~70:10~70 である。但し、アンモニア (a) と、第二級アミン (b₁) と、第一級アミン等 (b₂) とのモル数の合計量を 100 とする。

[0050]

アンモニア (a) と、第二級アミン (b₁) と、第一級アミン等 (b₂) とのモル数の合計量に対してアンモニア (a) の仕込み割合が 10 モル%より少ない場合は、アンモニア (a) とエピハロヒドリン類 (c) によ

of an image may not be obtained.

[0048]

Since the pungent odor of an epihalohydrin is strong on the other hand when there are more preparation proportions of epihalohydrin (c) than 3.0 equivalent and they synthesize said cation resin, it is not desirable on a work environment.

[0049]

In synthesis of cationic resin for coating, as amines (b), when using together secondary amine (b1) and (b2), such as primary amine, it is the preparation proportion of ammonia (a), secondary amine (b1), and (b2), such as primary amine, (a):(b1):(b2) is 10-90:5-75:5-75 in molar ratio, preferably it is 20-80:10-70:10-70. However, the total amount of the number-of-moles of ammonia (a), secondary amine (b1), and (b2), such as primary amine, is set to 100.

[0050]

When the preparation proportion of ammonia (a) is smaller than 10 mol% to the total amount of the number-of-moles of ammonia (a), secondary amine (b1), and (b2), such as primary amine, cationic resin for coating whose cationic formed by ammonia (a) and epihalohydrins (c) fully cross-linking is enough is not obtained, therefore, when such cationic

り十分に架橋されてなるとともにカチオン性が十分であるような塗工用カチオン性樹脂が得られず、したがって、このような塗工用カチオン性樹脂を用いた場合には、水性インクで印字されたドットのにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、画像の耐水性に優れてなるインクジェット記録紙が得られないことがある。

[0051]

一方、アンモニア (a) の仕込み割合が 90 モル% より多い場合は反応を開始する際にアンモニア臭が強く作業上好ましくない。

[0052]

更に、第一級アミン等 (b₂) を、アンモニア (a) と、第二級アミン (b₁) と、第一級アミン等 (b₂) とのモル数の合計量に対して 30 モル% を越えて使用した場合も、水性インクで印字されたドットのにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、画像の耐水性に優れてなるインクジェット記録紙が得られないことがあるから好ましくない。

[0053]

塗工用カチオン性樹脂の粘度は、固形分 10% における B 型粘度計 (60 rpm / 測定温度 25 °C) で 10 センチポイズ以下が好ましく、30 センチポイズを越えると製品粘度の経時的な上昇が著しくなることもあり、製品製造時及び製品の保存

resin for coating is used, the inkjet-recording paper formed by the bleeding of the dot printed by the water-based ink being few, and a printing density being high, and excelling in the water resistance of an image may not be obtained.

[0051]

On the other hand, when there are more preparation proportions of ammonia (a) than 90 mol% and reaction is started, an ammonia smell is not strongly desirable on operation.

[0052]

Furthermore, also when 30 mol% was exceeded and (b2), such as primary amine, is used to the total amount of the number-of-moles of ammonia (a), secondary amine (b1), and (b2), such as primary amine,

Since the inkjet-recording paper formed by the bleeding of the dot printed by the water-based ink being few, and a printing density being high, and excelling in the water resistance of an image may not be obtained, it is not desirable.

[0053]

The viscosity of cationic resin for coating has ten or less desirable centipoises at the Brookfield viscometer (60 rpm / Measurement-temperature 25 degrees-Celsius) in 10 % of solid contents, when 30 centipoises are exceeded, a time-dependent raise of a product viscosity may become remarkably.

In a preservation of the time of product manufacture, and a product, it is not desirable.

において好ましくない。

【0054】

本発明のインクジェット記録用紙は、前記塗工用カチオン性樹脂を各種原紙に塗工することにより製造することができる。前記塗工用カチオン性樹脂は、この塗工用カチオン性樹脂を含有する水溶液又は有機溶媒溶液である塗工液として原紙に塗布することができる。

【0055】

前記塗工液中の塗工用カチオン性樹脂の含有量は、0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%である。

【0056】

前記塗工液の溶媒としては、前記塗工用カチオン性樹脂を溶解し得る溶媒であればどのような溶媒でも用いることができるが、安全性、価格、及び作業環境の点から水が好ましい。

【0057】

前記塗工液には、前記塗工用カチオン性樹脂の他、必要に応じて、酸化澱粉、磷酸エステル化澱粉、自家変性澱粉、カチオン化澱粉などの澱粉類、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、ポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド類、及び／又はアルギン酸ソーダ等の水溶性高分子を添加してもよい。又、アルミナ、シリカ、クレー、タルク、酸化チタン、軽質又は重質炭酸カルシウム等の顔料を添加しても良い。又、表

[0054]

The inkjet-recording paper of this invention can be manufactured by coating said cationic resin for coating in various base paper.

Said cationic resin for coating can be applied to a base paper as a coating liquid which is the aqueous solution or the organic-solvent solution which contains this cationic resin for coating.

[0055]

Content of the cationic resin for coating in said coating liquid is 0.1 to 20 weight%, preferably it is 1 to 10 weight%.

[0056]

Any solvent can be used if it is the solvent which can dissolve said cationic resin for coating as a solvent of said coating liquid.

However, the point of a work environment to safety, a price, and water are desirable.

[0057]

In said coating liquid, it may add starches, such as an oxidized starch, a phosphorylation starch, a self-modified starch, and a cation-ized starch, celluloses, such as carboxymethylcellulose, and water soluble polymers, such as polyvinyl alcohol, polyacrylamides, and/or a sodium alginate, other than said cationic resin for coating as required.

Moreover, it may add pigments, such as an alumina, a silica, clay, a talc, a titanium oxide, fluff, or a heavy calcium carbonate.

Moreover, it may add additives, such as a surface sizing compound, a skid protection agent, preservative, rust preventive, an antifoamer, a viscosity conditioner, and a dye.

面サイズ剤、防滑剤、防腐剤、防錆剤、消泡剤、粘度調整剤、染料等の添加物を添加してもかまわない。

【0058】

前記塗工液を塗布する原紙としては、クラフトパルプ若しくはサルファイトパルプなどの晒又は未晒化学パルプ、碎木パルプ、機械パルプ若しくはサーモメカニカルパルプなどの晒又は未晒高収率パルプ、又は、新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙若しくは脱墨古紙などの古紙パルプのいずれもパルプを抄紙してなる原紙も使用できる。

【0059】

各々の紙種に要求される物性に応じて、填料、染料、酸性抄紙用ロジン系サイズ剤、アルキルケテンダイマー系あるいはアルケニルコハク酸無水物系中性抄紙用サイズ剤、中性抄紙用ロジン系サイズ剤等のサイズ剤、乾燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、歩留り向上剤、濾水性向上剤、消泡剤などの添加物も、必要に応じて前記パルプに添加してもよい。

【0060】

填料としては、クレー、タルク、酸化チタン、重質または軽質炭酸カルシウム等が挙げられる。これらを単独あるいは併用して用いてもよい。

【0061】

原紙としては、酸性、中性系のいずれの条件で抄紙された原紙

[0058]

As a base paper which applies said coating liquid, either bleachings, such as a kraft pulp or a sulphite pulp, or an unbleached chemical pulp bleachings, such as a ground pulp, a mechanical pulp, or a thermomechanical pulp, or an unbleached high yield pulp or recycled pulp, such as newspaper used paper, magazine used paper, corrugated-cardboard used paper, or de-inking used paper, and the base paper that makes paper a pulp can also be used.

[0059]

According to the physical property required of each paper type, it may also add additives, such as sizing compounds, such as a filler, a dye, and a rosin type sizing compound for an acidic paper making, a sizing compound for an alkyl ketene-dimer type or alkenyl succinic-acid anhydride type neutral paper making, a rosin type sizing compound for a neutral paper making, a dry paper-strength enhancer, a moist paper-strength enhancer, a yield improvement agent, a freeness improvement agent, and an antifoamer, to said pulp.

[0060]

As a filler, clay, a talc, a titanium oxide, a heavy or light calcium carbonate, etc. are mentioned. It may use these individually or in combination.

[0061]

As a base paper, the base paper made paper on any condition that the acidic and neutral type can also be used preferably.

も好ましく用いることができるが、中性抄紙によって得られた原紙が好ましい。

【0062】

前記塗工液を原紙に塗工する塗工機としては、サイズプレス、フィルムプレス、ゲートロールコーティー、ブレードコーティー、キャレンダー、バーコーター、ナイフコーティー、エアーナイフコーティーを用いることができる。また、スプレー塗工機により原紙表面に塗工することもできる。

【0063】

前記塗工液を原紙に塗工する塗工量は、塗工液中の固形分として $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、特に $0.1 \sim 2 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

【0064】

見方を変えると、原紙に塗工用カチオン性樹脂が $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 含まれるように、塗工液の濃度及び塗工量を決定することができる。

【0065】

前記塗工液を塗工する前、塗工する際、及び／又は塗工した後に、酸化澱粉、磷酸エステル化澱粉、自家変性澱粉、カチオン化澱粉などの澱粉類、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、ポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド類、及び／又はアルギン酸ソーダ等の水溶性高分子を塗工してもよく、又、表面サイズ剤、防滑剤、

However, the base paper obtained by the neutral paper making is desirable.

[0062]

As a coating device which coats said coating liquid in a base paper, a size press, a film press, a gate roll coater, a blade coating device, a calendar, a bar coating device, a knife coating device, and an air knife coater can be used. Moreover, it can also coat on a base paper surface by the spray coating device.

[0063]

On a solid basis, the range of 0.01 to 5 g/m² is desirable, and the coating amount which coats said coating liquid in a base paper has the especially desirable range in a coating liquid which is 0.1 to 2 g/m².

[0064]

If a view is changed, the concentration and coating amount of a coating liquid can be determined so that 0.01 to 5 g/m² of cationic resin for coating may be contained in a base paper.

[0065]

Before, while, and/or after coating said coating liquid, it may coat water soluble polymers, such as starches, such as an oxidized starch, a phosphorylation starch, a self-modified starch, and a cation-ized starch, celluloses, such as carboxymethylcellulose, and polyvinyl alcohol, polyacrylamides, a sodium alginate, moreover, it may coat additives, such as a surface sizing compound, a skid protection agent, preservative, rust preventive, an antifoamer, a viscosity conditioner, a dye, and/or a pigment. These water soluble polymers and additives can be coated as aqueous solution or a

防腐剤、防錆剤、消泡剤、粘度調整剤、染料、及び／又は顔料等の添加物を塗工してもかまわない。これらの水溶性高分子及び添加物は、水溶液又は懸濁液として塗工することができる。尚、より高い品質を確保する場合には、表面サイズ剤及び／又はポリアクリルアミド類を塗布することが好ましい。但し、顔料は、前記塗工液を塗工した後に塗工することが好ましい。

【0066】

上記のようにして得られた本発明のインクジェット記録用紙は、本発明の塗工用カチオン性樹脂を0.01～5 g/m²の範囲で含有する。

【0067】

前記塗工用カチオン性樹脂を原紙に塗工したインクジェット記録用紙に、インクジェット記録方式により水性インクを印字すると、水性インク中のアニオニ性染料と塗工用カチオン性樹脂とが相互作用し、水に不溶となり、画像・文字の耐水性が付与されることで、にじみの少ない、耐水性に優れたインクジェット記録用紙が得られる。作用機構についてはさだかではないが、アンモニアが他の1～3級アミン類等よりエピハロヒドリン類と反応点が多く、分岐構造を形成し易い故に、本発明の塗工用カチオン性樹脂を用いることにより、従来のカチオン性樹脂よりも優れた効果が奏される。

suspension.

In addition, when ensuring higher quality, it is desirable to apply a surface sizing compound and/or polyacrylamides.

However, as for a pigment, coating, after coating said coating liquid is desirable.

【0066】

The inkjet-recording paper of this invention obtained as mentioned above contains the cationic resin for coating of this invention in 0.01 to 5 g/m².

【0067】

If a water-based ink is printed with an inkjet-recording system in the inkjet-recording paper which coated said cationic resin for coating in the base paper, the anionic dye and cationic resin for coating in a water-based ink will interact, it becomes insoluble in water, the water resistance of an image * character is provided. The inkjet-recording paper excellent in water resistance with few a bleeding is obtained. About an action mechanism, it is not definite. However, the effect in which ammonia excelled conventional cationic resin by using the cationic resin for coating of this invention because there are many epihalohydrins and reacting points and is easy to form branch structure from other 1-tertiary amines etc. is shown.

[0068]

[0068]

【実施例】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、%、部は特に断わりがない限りそれぞれ重量%、重量部を意味する。

[0069]

実施例、比較例で用いたインクジェット記録用紙の評価試験は、得られたインクジェット記録用紙にインクジェットプリンターで印字を行った後、以下の測定方法に準じて行った。

[0070]

インクジェットプリンターはキヤノンのBJC-600Jを使用した。

[0071]

(1)インクのにじみ (フェザーリング)
インクジェット記録用紙に黒、青、赤色で印刷を行った後、にじみを肉眼で観察し、優5～劣1に至る等級を段階的に判定した。

[0072]

(2)印刷濃度
インクジェット記録用紙に黒、青、赤、黄色で印刷を行った後、印刷濃度を肉眼で観察し、優5～劣1に至る等級を段階的に判定した。

[0073]

[Example]

Hereafter, an Example and Comparative Example are given and this invention is demonstrated in detail.

However, this invention is not limited to the following Example.

In addition, % and especially a part mean weight% and weight part, respectively, as long as there is no notice.

[0069]

The evaluation examination of the inkjet-recording paper used by the Example and Comparative Example was performed according to the following measuring methods, after printing with an ink jet printer in the obtained inkjet-recording paper.

[0070]

The ink jet printer used BJC-600J of a Canon.

[0071]

(1) The bleeding of ink (feathering)
After printing in black, blue, and red in an inkjet-recording paper, a bleeding is observed with the naked eye, the grade which results in Excellent 5 - Poor 1 was determined gradually.

[0072]

(2) Printing density
In an inkjet-recording paper, it is red and yellow, and black, blue, and after printing, a printing density is observed with the naked eye, the grade which results in excellent 5 - poor 1 was determined gradually.

[0073]

(3)耐水性

インクジェット記録用紙に黒、青、赤色で印刷を行った後、印刷物を水に1分間浸漬した後、印字した文字のにじみを肉眼で観察し、優5～劣1に至る等級を段階的に判定した。

[0074]

(合成例1) 搅拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を付した1リットルの四つ口フラスコに水120.5部、28%アンモニア水30.4部(0.5モル)、50%ジメチルアミン45部(0.5モル)、n-ブチルアミン18.3部(0.25モル)を仕込み、40℃を越えないように90分間かけてエピクロルヒドリン15.6部(1.25モル)を滴下し、40℃に昇温し1時間保持した後、80℃に昇温し、1.5時間保持した後、室温まで冷却した。

[0075]

得られた反応生成物は、固形分52.6%、粘度23.0c.p.s.、pH5.5であった。これを塗工用カチオン性樹脂aとする。

[0076]

(合成例2～7) アンモニア(a)、アミン類(b)、エピハロヒドリン類(c)の種類および使用量を表1の通り適宜変えること以外は、合成例1と同様に行い、塗工用カチオン性樹脂b～fを得た。得られた塗工用カチオン性樹脂の性状を表2に

(3) Water resistance

After printing in black, blue, and red in an inkjet-recording paper and immersing printed matter to water for 1 minute, the bleeding of the printed character is observed with the naked eye, the grade which results in excellent 5 - poor 1 was determined gradually.

[0074]

(Synthesis example 1)

120.5 parts of water, 30.4 parts (0.5 mol) of 28-% ammonia water, 45 parts (0.5 mol) of 50%-dimethylamines, and 18.3 parts (0.25 mol) of n-butylamines are prepared to the 1-liter four neck flask which attached the agitator, the thermometer, the reflux cooling pipe, and the nitrogen gas inlet tube, it applies for 90 minutes and 115.6 parts (1.25 mol) of epichlorohydrins are dropped so that 40 degrees-Celsius may not be exceeded, after temperature_raising to 40 degrees-Celsius and maintaining for 1 hour, it temperature_raises to 80 degrees-Celsius, after maintaining for 1.5 hours, it cooled to room temperature.

[0075]

The obtained reaction products were the solid content of 52.6 %, the viscosity of 23.0 c.p.s., and pH5.5.

This is set to cationic-resin-for-coating a.

[0076]

(Synthesis example 2-7)

Except changing suitably the kind and the amount of ammonia (a), amines (b), and epihalohydrins (c) used as Table 1, it carried out like the synthesis example 1 and cationic-resin-for-coating b-f was obtained.

The characteristic of the obtained cationic resin for coating is shown in Table 2.

示す。

[0077]

(比較合成例 1) アンモニア (a) を使用しなかった以外は表 1 の組成で、合成例 1 と同様に行い、塗工用カチオン性樹脂 g を得た。得られた塗工用カチオン性樹脂の性状を表 2 に示す。

[0078]

(実施例 1) 合成例で得られた塗工用カチオン性樹脂 a を水で希釈し、固形分濃度 5 % になるように塗工液を調整した。

[0079]

この塗工液を原紙 (坪量 7.5. 6 g / m²) に N o. 12 バーコーターを用いて塗工量 1. 0 g / m² を片面塗工し、ドラムドライヤー (90 °C、90 秒間) にて乾燥した。乾燥後、20 °C、相対湿度 65 % で 24 時間調湿してインクジェット記録用紙を得た。このインクジェット記録用紙を各種評価試験に供した。結果を表 3 に示す。

[0080]

(実施例 2 ~ 6、比較例 1) 塗工用カチオン性樹脂 a を塗工用カチオン性樹脂 b ~ g 変えた以外は、実施例 1 と同様の方法により塗工、評価を行った。結果を表 3 および表 4 に示す。

[0081]

(比較例 2) 塗工用カチオン性樹脂 a を水に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法により塗

[0077]

(Comparison synthesis example 1)

Except having not used ammonia (a), it was a composition of Table 1, and it carried out like the synthesis example 1 and cationic-resin-for-coating g was obtained.

The characteristic of the obtained cationic resin for coating is shown in Table 2.

[0078]

(Example 1)

Cationic-resin-for-coating a obtained by the synthesis example is diluted with water, the coating liquid was adjusted so that it might become 5 % of solid-content concentrations.

[0079]

A No. 12 bar coating device is used for a base paper (75.6 g/m² of basic weight) for this coating liquid, and the one surface coating of 1.0 g/m² of the coating amounts is carried out, it dried with the drum dryer (for 90 degrees-Celsius and 90 seconds).

After drying, humidity control was carried out at 20 degrees-Celsius and 65 % relative humidity for 24 hours, and the inkjet-recording paper was obtained.

This inkjet-recording paper was used for to the various evaluation examination.

A result is shown in Table 3.

[0080]

(Example 2-6, Comparative Example 1)

Except having changed cationic-resin-for-coating a cationic-resin-for-coating b-g, coating and evaluation were performed by the method similar to Example 1.

A result is shown in Table 3 and Table 4.

[0081]

(Comparative Example 2)

Except having changed cationic-resin-for-coating a into water, coating and evaluation

工、評価を行った。結果を表4 に示す。

were performed by the method similar to
Example 1.
A result is shown in Table 4.

【0082】

[0082]

【表1】

[Table 1]

アンモニア (a)、アミン類 (b)、及びエピハロヒドリン類 (c) の種類及び仕込み割合

	アンモニア (a)	アミン類 (b)	エピハロヒドリン類 (c)
塗工用カチオ ン性樹脂 a	0.5mol	ジメチルアミン n-ブチルアミン 0.5mol 0.25mol	エピクロロヒドリン 1.25mol
塗工用カチオ ン性樹脂 b	0.5mol	n-ブチルアミン 0.5mol	エピクロロヒドリン 0.75mol
塗工用カチオ ン性樹脂 c	0.5mol	シクロヘキシルアミン 0.25mol	エピクロロヒドリン 1.25mol
塗工用カチオ ン性樹脂 d	0.5mol	ジメチルアミン モノエタノールアミン 0.5mol 0.25mol	エピクロロヒドリン 1.25mol
塗工用カチオ ン性樹脂 e	0.5mol	ジメチルアミン ジエチレントリアミン 0.5mol 0.15mol	エピクロロヒドリン 1.25mol
塗工用カチオ ン性樹脂 f	0.25mol	ジメチルアミン トリエチルアミン 0.25mol 0.5mol	エピクロロヒドリン 2.0 mol
塗工用カチオ ン性樹脂 g	0.5mol	ジメチルアミン 0.5mol	エピクロロヒドリン 1.0 mol
塗工用カチオ ン性樹脂 h	なし	ジメチルアミン 1.0mol	エピクロロヒドリン 1.0 mol

KIND AND PREPARATION PROPORTION OF AMMONIA (A), AMINES (B),
AND EPIHALOHYDRINS (C)

ammonia (a); amines (b); epihalohydrins (C)

cationic resin for coating a; ...; dimethylamine, n-butylamine; epichlorohydrin

cationic resin for coating b; ...; n-butylamine; epichlorohydrin

cationic resin for coating c; ...; cyclohexylamine; epichlorohydrin

cationic resin for coating d; ...; dimethylamine, monoethanolamine;

epichlorohydrin
cationic resin for coating e; ...; dimethylamine, diethylenetriamine;
epichlorohydrin
cationic resin for coating f; ...; dimethylamine, triethylamine; epichlorohydrin
cationic resin for coating g; ...; dimethylamine; epichlorohydrin
cationic resin for coating h; ...; dimethylamine; epichlorohydrin

[0083]

[0083]

【表2】

[Table 2]

塗工用カチオン性樹脂の物性

	固形分 (%)	粘度 (cps)	pH	10% 粘度 (cps)
塗工用カチオ ン性樹脂a	52.6	23.0	5.5	4.4
塗工用カチオ ン性樹脂b	53.9	20.0	5.4	3.5
塗工用カチオ ン性樹脂c	52.8	27.5	5.0	4.8
塗工用カチオ ン性樹脂d	53.2	20.0	5.4	3.5
塗工用カチオ ン性樹脂e	53.3	26.5	4.8	4.5
塗工用カチオ ン性樹脂f	53.5	23.9	5.4	4.0
塗工用カチオ ン性樹脂g	52.3	37.5	5.1	6.2
塗工用カチオ ン性樹脂h	62.1	167.0	7.2	7.0

cps : センチボイズ

PHYSICAL PROPERTY OF CATIONIC RESIN FOR COATING

solid content (%); viscosity (cps); ph; 10% viscosity (cps)
cationic resin for coating a

...
cps: centipoise

【0084】

[0084]

【表3】

[Table 3]

実施例及び比較例の結果

	実施例1 樹脂a	実施例2 樹脂b	実施例3 樹脂c	実施例4 樹脂d	実施例5 樹脂e
フェザーリング (黒)	5.0	4.5	5.0	5.0	4.0
フェザーリング (青)	5.0	4.0	4.5	4.0	4.0
フェザーリング (赤)	4.5	5.0	5.0	4.5	4.0
印刷濃度 (黒)	4.5	4.5	4.5	5.0	4.5
印刷濃度 (青)	4.5	4.5	4.5	5.0	4.0
印刷濃度 (赤)	4.5	5.0	4.5	4.5	4.5
印刷濃度 (黄)	4.0	4.0	3.5	5.0	4.5
耐水性 (黒)	4.0	4.5	4.0	3.5	4.0
耐水性 (青)	4.5	5.0	4.5	4.0	3.5
耐水性 (赤)	4.0	4.5	4.0	3.5	4.5

上記表において「樹脂」は「塗工用カチオン性樹脂」を意味する。

RESULT OF EXAMPLE AND COMPARATIVE EXAMPLE

Example 1, resin a; ...

Feathering (black); ...

Feathering (blue); ...

Feathering (red); ...

Printing density (black); ...

Printing density (blue); ...

Printing density (red); ...

Printing density (yellow); ...

Water resistance (black); ...

Water resistance (blue); ...

Water resistance (red); ...

In said table, "resin" means "cationic resin for coating."

【0085】

[0085]

【表4】

[Table 4]

実施例及び比較例の結果（その2）

	実施例6 樹脂f	実施例7 樹脂g	比較例1 樹脂h	比較例2 使用せず
フェザーリング (黒)	4.5	4.5	4.0	1.0
フェザーリング (青)	4.0	4.0	3.5	2.5
フェザーリング (赤)	4.5	4.5	4.0	1.5
印刷濃度 (黒)	4.5	4.5	4.0	4.0
印刷濃度 (青)	4.5	4.5	3.5	3.5
印刷濃度 (赤)	4.5	4.5	4.0	2.0
印刷濃度 (黄)	4.0	4.0	3.5	2.0
耐水性 (黒)	4.0	4.5	3.0	1.0
耐水性 (青)	3.5	4.0	3.5	1.0
耐水性 (赤)	4.0	4.5	2.0	1.0

上記表において「樹脂」は「塗工用カチオン性樹脂」を意味する。

RESULT OF EXAMPLE AND COMPARATIVE EXAMPLE (No. 2)

Example 6, resin f; ...; Comparative Example 2, resin h; Comparative Example 2, not used

Feathering (black); ...

Feathering (blue); ...

Feathering (red); ...

Printing density (black); ...

Printing density (blue); ...

Printing density (red); ...

Printing density (yellow); ...

Water resistance (black); ...

Water resistance (blue); ...

Water resistance (red); ...

In said table, "resin" means "cationic resin for coating."

【0086】

[0086]

【発明の効果】

この発明によると、従来のインクジェット記録用紙の欠点を克服し、水性インクで記録された印字のにじみ出しが少なく、かつ印字濃度が高く、耐水性に優れたインクジェット記録用紙にすることのできる塗工用カチオン性樹脂を提供することができる。この発明によると、前記塗工用カチオン性樹脂を原紙の表面に塗布してなり、インクジェット方式で印字を行う場合に印字のにじみ出しが少なく、高い印字濃度で、耐水性に優れた印字を記録することのできるインクジェット記録用紙を提供することができる。

[EFFECT OF THE INVENTION]

According to this invention, the cationic resin for coating which can be used as the inkjet-recording paper which the bleeding of printing which conquered the fault of the conventional inkjet-recording paper and was recorded by the water-based ink was few, and whose printing density was high, and was excellent in water resistance can be provided.

According to this invention, the inkjet-recording paper which can record printing which whose bleeding of printing was few when coming to apply said cationic resin for coating on the surface of a base paper and printing by the inkjet system, and was excellent in water resistance with the high printing density can be provided.

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)

"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)